

Silizium- und phosphorhaltige Heteroborazine

Wolfgang Tinhofer

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551924_0013

Silizium- und phosphorhaltige
Heteroborazine

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Wolfgang Tinhof
aus
Regensburg

1973



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Heinrich Nöth
2. Prof. Dr. Wolfgang Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1974

Ein Dankeschön

meiner Mutter,
meinem väterlichen Ratgeber Max
und Gloria

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1970
bis Juni 1973 im Institut für Anorganische Chemie der
Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Ich bedanke mich bei meinem Lehrer für seine umsichtige und
großzügige Führung und für viele Anregungen, die zu den Er-
gebnissen dieser Arbeit führten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
<u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	
1 <u>Derivate von Disilaborazinen und Monosila-</u>	
<u>borazinen.....</u>	4
1.1 Disilaborazine aus Bis(amino)boran- und	
1,3-Dichlordisilazan-derivaten	4
1.1.1 <u>Darstellung von Chlormethyldisilazanen</u>	6
1.1.1.1 Zur Reaktion von Bis(trimethylsilyl)amin mit	
Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 und SiCl_4	8
1.1.1.2 Zur Reaktion von Bis(trimethylsilyl)methylamin	
mit Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 und SiCl_4	15
1.1.1.3 Spektroskopische Untersuchungen	24
1.1.2 <u>Ringschlußreaktion</u>	29
1.1.2.1 Reaktion von N,N'-Dilithio-triazaboradekalin	
mit 1,3-Dichlordisilazanen	29
1.1.2.2 Reaktion von N,N'-Dilithio-bis(amino)boranen	
mit 1,3-Dichlordisilazanen	34
1.1.2.3 Kernresonanz-, IR- und Massenspektren	36
1.2 <u>Monosilaborazine aus Bis(amino)boranen und</u>	
<u>(Chlorsilylamino)borchloriden</u>	42
1.3 <u>Monosilaborazine und Disilaborazine aus</u>	
<u>Cyclosilazanen</u>	47

1.3.1	Reaktion von Octamethylcyclotetrasilazan mit Phenylbordichlorid	47
1.3.2	Reaktion von Hexamethylcyclotrisilazan mit Phenylbordichlorid	51
1.3.3	Eigenschaften und spektroskopische Untersuchung	54
1.4	<u>Monosilaborazine durch Kondensation von Bis(amino)silanen mit Bis(amino)boranen</u>	63
1.4.1	Aufbau einer N-B-N-Si-N-B-N-Kette	63
1.4.2	Synthese von Monosilaborazinen	65
1.4.2.1	Kondensation von Bis[bis(dimethylamino)boryl- methylamino]dimethylsilan	65
1.4.2.2	Umaminierung und Kondensation von Bis(amino)- silanen mit Bis(amino)boranen	66
1.4.3	Eigenschaften und spektroskopische Untersuchung	69
2	<u>Derivate von Diphospha- und Monophospha- borazinen</u>	78
2.1	¹¹ B-NMR-spektroskopische Untersuchung an Cycloboraphosphazenen	79
2.2	Diphosphaborazine aus N,N'-Dilithiotriazabora- dekalin und 1,3-Dichlordiphosphazenen	85
2.2.1	P-Chloralkyl- und P-Chloraryldiphosphazane.....	85
2.2.1.1	<u>N-Trimethylsilyl-monophosphazane und Cyclodiphosphazane</u>	86
2.2.1.1.1	Darstellung und Eigenschaften	86
2.2.1.1.2	Spektroskopische Untersuchungen	91

	Seite
2.2.1.2 <u>Darstellung von 1,3-Dichlordiphosphazan-</u>	
<u>derivaten</u>	93
2.2.1.3 Spektroskopische Untersuchungen	95
2.2.1.3.1 Diphosphazane als Diastereomere und/oder	
Rotamere	97
2.2.1.3.2 $X_3AA'X'_3$ -Spektren	108
2.2.1.3.3 IR- und Massenspektren	108
2.2.2 <u>Ringschlußreaktion zu Diphosphaborazinen</u>	110
2.2.2.1 Darstellung und Eigenschaften von Diphospha-	
borazinen	110
2.2.2.2 Spektroskopische Untersuchung	113
2.2.3 <u>Monophosphaborazine</u>	117
 <u>Beschreibung der Versuche</u>	
Allgemeines	123
Analysen.....	124
Ausgangsverbindungen.....	124
Chlormethylidisilazane	126
Ringschlußreaktionen zu Disilaborazinen	132
(Chlorsilylamino)borhalogenide	143
Reaktion von Cyclosilazanen mit $PhBCl_2$	145
Monosilaborazine	150
Cycloboraphosphazene	154
N-Trimethylsilylphosphazane	156
1,3-Dichlordiphosphazane	161
Diphosphaborazine	166
Monophosphaborazin	171

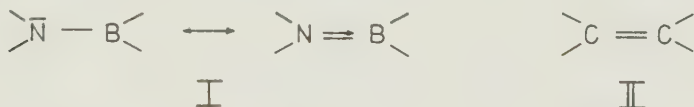
	Seite
Zusammenfassung	172
<u>Literaturverzeichnis</u>	<u>177</u>

Verzeichnis der verwendeten Abkürzung

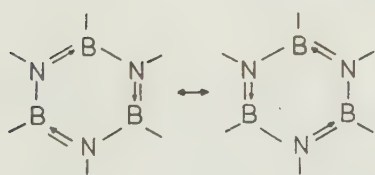
Me	= Methyl
Ät	= Äthyl
Bu ^s	= sek. Butyl
Ph	= Phenyl
NMR	= nuclear magnetic resonance
δ	= chemische Verschiebung
Δ	= Differenz z.B. chemischer Verschiebungen
$h^{1/2}$	= Halbhöhenbreite eines Resonanzsignals
J	= Kopplungskonstante
TMS	= Tetramethylsilan (CH ₃) ₄ Si
IR	= Infrarot
s	= schwach
m	= mittel
st	= stark
sst	= sehr stark
Sch	= Schulter
ber.	= berechnete Prozentwerte
gef.	= gefundene Prozentwerte
Schmp.	= Schmelzpunkt
Zers.	= Zersetzung
RT	= Raumtemperatur
H ₂ TABD	= 1,8,10,9-Triazaboradekalin ¹⁹⁾
TABDR ₂	= N,N'-Derivate des Triazaboradekalins

Einleitung und Aufgabenstellung

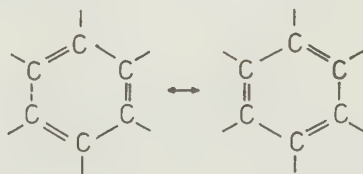
Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Verbindungen die Bor- und Stickstoffatome benachbart enthalten, werden einerseits von der unterschiedlichen Elektronegativität der beiden Atome und andererseits von der $(pp)\pi$ -Rückbindung bestimmt. Die Delokalisierung des N-Elektronenpaares in das freie p-Orbital des Bors führt zu einem BN-Strukturelement (I), das isoelektronisch und isostrukturell mit dem Alkengerüst (II) ist.^{1,2)}



Unter den Bor-Stickstoff-Sechsringheterocyclen fanden die Borazine daher besonderes Interesse, wobei die Frage der Aromatizität³⁾ dieses Systems unter den verschiedensten Gesichtspunkten diskutiert wurde^{4,5,6,7,61)}.



"Borazin"



"Benzol"

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie kann die Delokalisierung von π -Elektronen im Grundzustand als Ringstrom-Effekt nachgewiesen werden. Dieser stellt ein qualitatives Kriterium für den aromatischen Charakter einer Verbindung dar. Nöth und Vahrenkamp

schätzten den Borazin-Ringstrom-Effekt zu etwa einem Fünftel des Benzol-Ringstromes⁸⁾. Den besten "Beweis" für eine hinreichend starke Delokalisierung der π -Elektronen des Borazins liefern jedoch PE-spektroskopische Untersuchungen⁹⁾.

Um diesen Befund zu erhärten, sollten Heteroatome an die Stelle eines oder zweier Boratome in das Borazingerüst eingebaut und deren Wirkung auf die Delokalisierung der π -Elektronen studiert werden. Besonders geeignet schienen Elemente der zweiten Reihe des PSE zu sein, z.B. Silizium oder Phosphor, die mit dem Stickstoff ebenfalls π -Wechselwirkungen ($d \rightarrow p$) π -Bindungen) eingehen können (III).^{10,11,12)}

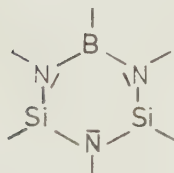


($p \rightarrow d$) π -Bindung

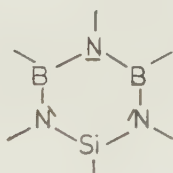
Cyclotrisilazanen wird kein aromatischer Charakter zugeschrieben. Trotz Rückbindungen vom ($p \rightarrow d$) π -Typ muß man lokalisierte SiN-Bindungen annehmen¹³⁾. In Silaborazinen sollte die Konjugation gestört sein und bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen demzufolge kein Ringstrom induziert werden können.

In der Literatur sind erst zwei durch gezielte Synthese dargestellte Disilaborazine (IV) beschrieben^{14,15,16)}. Das einzige bekannte Monosilaborazin (V) fiel neben anderen Produkten bei der Umsetzung von dimetalliertem Bis(methylamino)methylboran

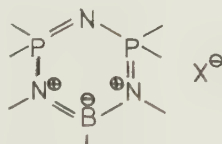
mit Diphenyldichlorsilan an¹⁴⁾. Von den Cycloboraphosphazenen (VI)¹⁷⁾ liegt nur ein Derivat mit einer Struktur vor, die einen aromatischen Resonanzeffekt zulassen könnte. Bor-Stickstoff-Heterocyclen der Form (VII) mit Phosphor als Heteroatom waren bisher unbekannt.¹⁸⁾



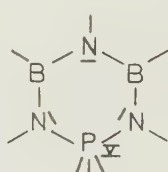
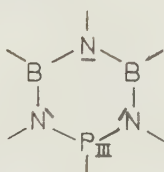
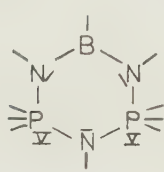
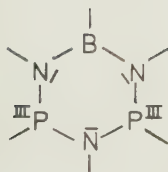
IV



V



VI



VII

"Sila- und Phosphaborazine"

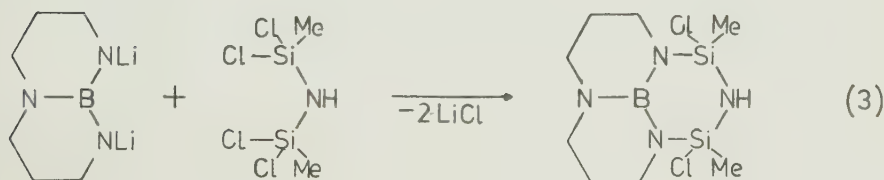
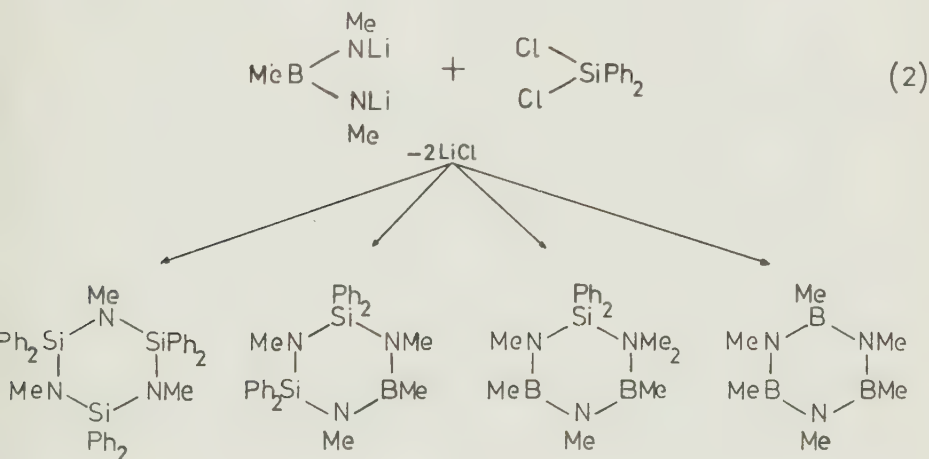
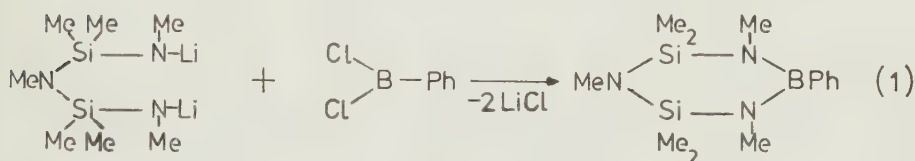
Aluma- und Sulfaborazine sind ebenso unbekannt. In der vorliegenden Arbeit sollte insbesondere die Chemie der Silaborazine untersucht werden. Dabei galt es zunächst bessere Synthesemethoden für Silaborazine, insbesondere für Monosilaborazine auszuarbeiten. Die erzielten Ergebnisse sollten dann auf Phosphaborazine übertragen werden.

Beschreibung der Ergebnisse

1 Derivate von Disilaborazinen und Monosilaborazinen.

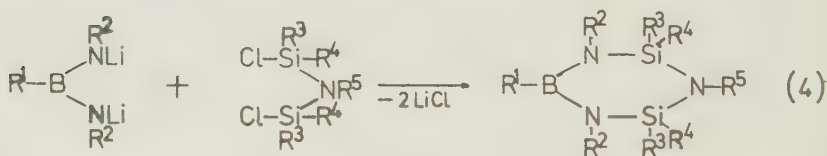
1.1. Disilaborazine aus Bis(amino)boran- und 1,3-Dichlordisilazan-derivaten

Die bekannten Methoden zur Darstellung von Disilaborazinen gehen von Bis(amino)disilazanen oder Bis(amino)boranen aus .



Über die Bis(amino)borane wurde eine breitere Palette an Derivaten der Silaborazine (Gl. (2) und (3)) zugänglich¹⁴⁾ als über Bis(amino)disilazan nach (1).¹⁵⁾

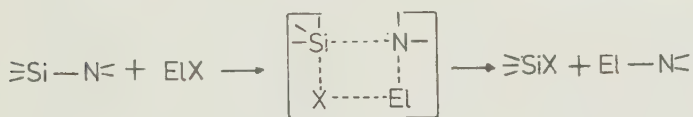
Es wurden deshalb weitere Umsetzungen mit dem 1,8,10,9-Triazaboradekalin (H_2TABD)¹⁹⁾ und mit anderen Bis(amino)boranen durchgeführt. Als Reaktionspartner dienten verschieden substituierte 1,3-Dichlordisilazane,²⁰⁾ die nach (4) entsprechende Disilaborazine liefern sollten.



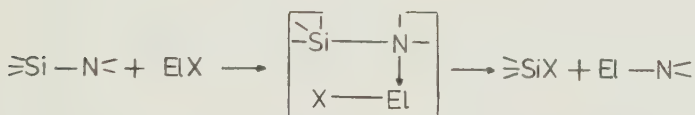
Da die für derartige Untersuchungen erforderlichen Disilazane nur in der Reihe $R_{3-n}Cl_nSi-NH-SiCl_mR_{3-m}$ bekannt,²¹⁾ wenngleich in einigen Fällen ausbeutemäßig unbefriedigend darstellbar waren, wurde auch die Synthese dieser Verbindungen untersucht, die auf möglichst einfache Weise durch Umsilylierungen darzustellen sein sollten. Diese Ergebnisse stehen dem Bericht über die Silaborazine voran.

1.1.1 Darstellung von Chlormethyldisilazanen

Die ausserordentliche Reaktivität der SiN-Bindung eröffnet einen bequemen Zugang zu Element-Stickstoffverbindungen. Zahlreiche Arbeiten in den vergangenen Jahren zeigen, daß die Spaltung der SiN-Bindung durch Elementhalogenide ein hervorragendes Syntheseprinzip darstellt²²⁾. Genauere Untersuchungen über den Mechanismus stehen noch aus²³⁾. Diskutiert wird neben einer Vierzentrenreaktion

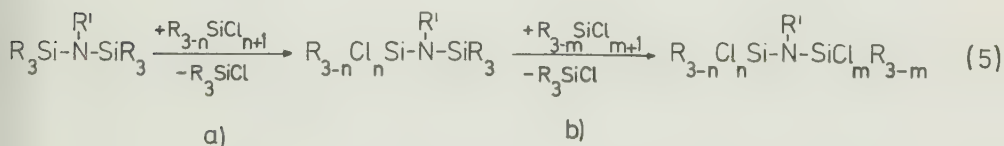


noch ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus



bei dem im ersten Reaktionsschritt das N-Atom nukleophil am Elementatom El angreift und in einem zweiten Schritt greift das Halogen X das Silizium unter Aufweitung der Koordinationssphäre nukleophil an.

Ist E-X ein Chlorsilan dann liegt der spezielle Fall der Umsilylierung vor. Überträgt man sie auf Disilylamine, so sollten zahlreiche Si-chlorierte Disilazane nach (5a) und (5b) zugänglich sein. In begrenztem Maße hat man hierfür bereits Gebrauch gemacht²²⁾.



Ausgehend von Cyclosilazanen $(R_2SiNR')_n$ und Bis(trimethylsilyl)-amin wurden von Wannagat und Mitarbeitern ²¹⁾ durch Spaltung der SiN-Bindungen mit Chlorsilanen alle möglichen Verbindungen des Typs $Cl_{6-n}Me_nSi_2(NH)$ bis auf $Cl_2MeSi-NH-SiMe_2Cl$ dargestellt und zusammenfassend beschrieben. Einige Glieder dieser Reihe wurden auch von Silbiger und Fuchs ²⁴⁾ und Grosse-Ruyken ²⁵⁾ auf ähnlichen Wegen synthetisiert.

Es wurde nun versucht, nicht über Cyclosilazane, sondern über die besonders leicht darstellbaren Hexa- und Heptamethyldisilazane durch Umsilylierung mit Chlorsilanen weitere Si-chlorierte Disilazane darzustellen. Es zeigte sich, daß die nach (5a) und (5b) entsprechend den Literaturangaben ^{24,21)} durchgeführten Reaktionen nicht oder nur unter veränderten Bedingungen reproduzierbar waren.

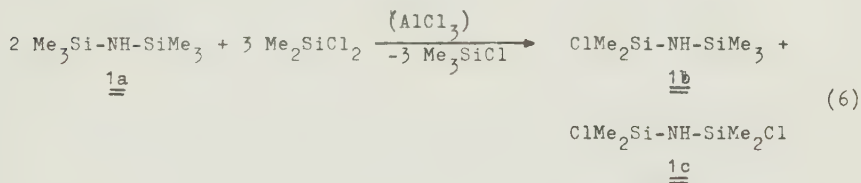
Unterschiede ergaben sich vor allem bezüglich der Reaktivität der Disilazane gegenüber Chlorsilanen, Differenzen, die auch beim Vergleich der Angaben der oben zitierten Autoren offenkundig werden. So berichtete Fessenden und Fessenden ²⁷⁾, daß Hexamethyldisilazan mit Dimethyldichlorsilan nicht reagiert^{x)}. Silbiger und Fuchs ²⁶⁾ erhielten aus Hexamethyldisilazan und Dimethyldichlorsilan jedoch Monochlorpentamethyldisilazan und Dichlortetramethyldisilazan. Ihnen gelang auch die Synthese von 1,1,3,3-Tetrachlordimethyldisilazan aus Hexamethyldisilazan und Trichlormethylsilan ²⁴⁾, während Wannagat und Mitarbeitern ²¹⁾ unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen der Erfolg versagt blieb. Erst durch Variation der Arbeitsvorschrift er-

x) Bei den von Fessenden und Fessenden zitierten Autoren wurde ^{28,29)} kein Hinweis zu SiN-Spaltungsreaktionen gefunden.

hielten sie Tetrachlordimethyldisilazan^{x)21)}. Insbesondere stieß die Darstellung unsymmetrisch substituierter Disilazane (unterschiedliche Zahl von Chlorsubstituenten an den Si-Atomen) auf unerwartete Schwierigkeiten.

1.1.1.1 Zur Reaktion von Bis(trimethylsilyl)amin mit Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 und SiCl_4

Durch zweistündiges Erhitzen unter Rückfluß von Bis(trimethylsilyl)amin (Hexamethyldisilazan) 1a mit der vierfachen Menge Me_2SiCl_2 unter AlCl_3 -Zusatz erhielten Silbiger und Fuchs²⁴⁾ nach (6) 1-Chlor-1,1,3,3,3-pentamethyldisilazan, 1b, und 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisilazan, 1c, in 37 proz. bzw. 33 proz. Ausbeute.

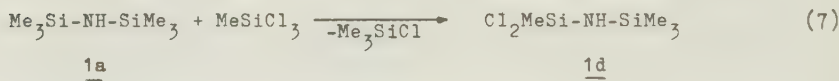


Unsere Versuche zeigten, daß AlCl_3 keine wesentliche Beschleunigung der Reaktion (6) verursacht. 1a und Me_2SiCl_2 im Verhältnis 1:5 reagieren nämlich bereits bei Raumtemperatur innerhalb von $3\frac{1}{4}$ Stunden quantitativ zu 1b ab. Beim Molverhältnis 1:1 und zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß konnten 57 % 1b

^{x)} $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (0,5 Mol) wurde mit 1,2 Mol MeSiCl_3 und AlCl_3 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die leichter flüchtigen Bestandteile wurden abdestilliert und der halbfeste Rückstand erneut mit 100 ml MeSiCl_3 versetzt. Nach 14 stdg. Rückflußerhitzen und anschließender fraktionierter Destillation wurden 10% Tetrachlordimethyldisilazan erhalten.

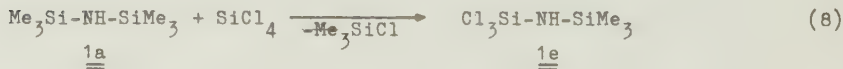
isoliert werden. Bei Raumtemperatur benötigt die vollständige Umsetzung äquimolarer Mengen zu 1b 25 Stunden. Nach 25-stündigem Erhitzen der im Molverhältnis 1:5 vermengten Reaktanden konnte kein 1b wohl aber 1c in 53 proz. Ausbeute gewonnen werden. Durch Zugabe von AlCl_3 entstand 1c nicht rascher.

Die Darstellung von 1,1-Dichlor-1,3,3,3-tetramethyldisilazan 1d erfolgt nach Wannagat²¹⁾ durch 15-stdg. Erhitzen unter Rückfluß von 1a mit einem Überschuß an Trichlormethylsilan (Molverhältnis 1:1,5) nach (7) mit 84 % Ausbeute. Wir fanden, daß beim Molverhältnis 1:5 1d bereits nach 2 Stunden bei Raumtemperatur quantitativ entstanden ist.



Die Reproduktion der Reaktion (7) nach Wannagat²¹⁾ erbrachte nicht 84 % sondern nur 38 % 1d.³⁰⁾ Folgereaktionen durch inter- und intramolekularen Silylgruppenaustausch sind vermutlich hierfür verantwortlich^{x)}.

SiCl_4 setzte sich im vierfachen Überschuß mit Hexamethyldisilazan bei Raumtemperatur in $3\frac{1}{2}$ Stunden vollständig nach (8) zu 1,1,1-Trichlor-3,3,3-trimethyldisilazan, 1e, um²⁵⁾.

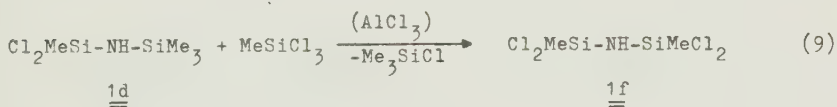


^{x)} Der farblose Destillationsrückstand erwies sich aufgrund des Protonenspektrums als sehr komplex, da mehrere SiCH_3 -Protonenresonanzsignale gefunden wurden.

Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 und SiCl_4 reagieren also mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aber stets vollständig mit Hexamethyldisilazan unter Spaltung einer SiN-Bindung ab. Die zweite SiN-Bindung in 1a ist ebenfalls reaktiv, wird aber langsamer angegriffen. Eine Einstellung von Gleichgewichten konnte nicht beobachtet werden²¹⁾. Damit erübrigt sich ein kontinuierliches Abdestillieren des entstandenen Trimethylchlorsilans aus dem Reaktionsgemisch zwecks Verschiebung des Gleichgewichts²²⁾. Am schnellsten setzt sich MeSiCl_3 mit Hexamethyldisilazan um.

Es wurde nun die Reaktivität der Disilazane 1b, 1d und 1e untersucht, die Trimethylsilylgruppe durch SiN-Spaltung mit Chlorsilanen auszutauschen. Als Reaktionsprodukte sollten symmetrische und unsymmetrische Chlormethyldisilazane entstehen.

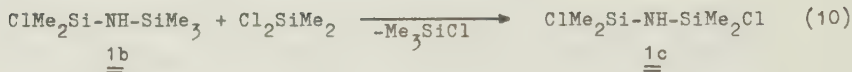
Wie bereits erwähnt gelang Wannagat und Mitarbeitern,²¹⁾ trotz AlCl_3 -Katalyse die Darstellung von 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-dimethyldisilazan 1f nach (9) nicht^{x)}.



Die Reaktion von $\text{ClMe}_2\text{Si-NH-SiMe}_3$, 1b, mit einem Überschuß an Dichlordimethylsilan läuft sehr langsam bereits bei Raum-

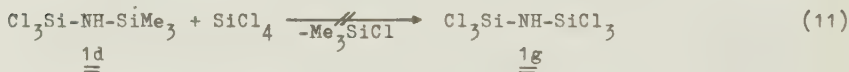
^{x)} Silbiger und Fuchs gelang die Synthese von 1f nach (5b), ohne daß 1d nachgewiesen wurde²⁴⁾. Die Reproduktion der Reaktion nach ihren Angaben ließ vor allem 1d entstehen; lediglich zu 2,5 % entstand 1f.⁴¹⁾

temperatur ab. Nach 60 Tagen hatten sich 85 % 1c nach (10) gebildet.



Durch Erhitzen unter Rückfluß ließ sich die Reaktionsgeschwindigkeit naturgemäß wesentlich steigern.

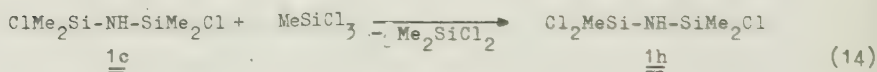
Ohne Erfolg blieb die Reaktion (11). Auch nach mehrwöchigem Erhitzen unter Rückfluß ließ sich kein 1g nachweisen.



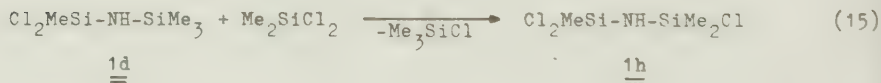
Nach N. Wiberg und Raschig³¹⁾ sind hierzu 170°C erforderlich, die beim Arbeiten im Bombenrohr erreicht werden. Eine andere Synthese von 1g beruht auf der direkten Reaktion von Ammoniak mit SiCl_4 ³²⁾⁵⁰⁾.

Die langsam verlaufenden Reaktionen (9) und (10) und der Mißerfolg bei der Reaktion (11) lassen sich etwa damit erklären, daß die Chloratome in 1b, 1d und 1e aufgrund ihres induktiven Effektes nicht nur die SiN-Bindung verstärken³³⁾, sondern auch eine Abnahme der Basizität des N-Atomes bewirken³⁴⁾⁵⁰⁾. Dieser Effekt wird durch die (dp) π -Rückbindung zwischen dem N- und dem Si-Atom verstärkt. Die Reaktivität des N-Atoms gegenüber einem elektrophilen Angriff wird dadurch herabgesetzt.

rein isolieren. Bei der wiederholt durchgeführten fraktionierten Destillation reicherten sich 1c oder 1f neben 1h an. ^{x)} Die Bildung unerwünschter Nebenprodukte bei der Darstellung von 1h sollte durch die Reaktion von 1c mit MeSiCl_3 gemäß (14) verhindert werden. Doch zeigte sich auch hier Silylgruppenaustausch an entstandenem 1h (vgl. Schema (13)) unter Bildung von 1f. 1c reagiert nur langsam mit Trichlormethylsilan. Nach 50 stdg. Erhitzen unter Rückfluß war 1c noch nicht vollständig umgesetzt. Danach sind offenbar die symmetrischen Chlormethyldisilazane besonders stabil.



In einer weiteren Variante wurde 1d mit einem vierfachen Überschuß von Me_2SiCl_2 42 Stunden unter Rückfluß erhitzt (Gl.(15)). Nach dieser Zeit lagen noch ca. 30 % unverbrauchtes 1d vor.

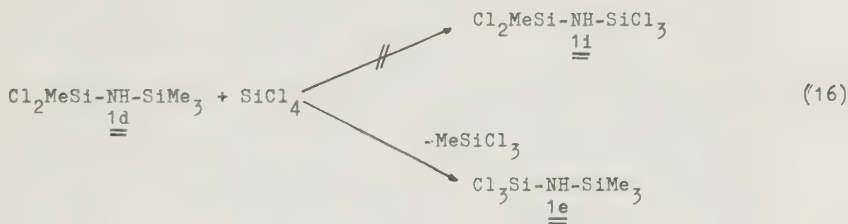


Es entstand 1h verunreinigt mit dem symmetrischen Chlormethyldisilazan 1c. In 1h läßt sich also durch Me_2SiCl_2 sogar die

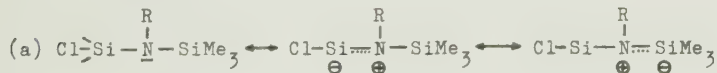
^{x)} Dies stimmt mit Erfahrungen von ²¹⁾ Wannagat überein, der feststellte, daß sich die Disilazane dieser Systeme nur dann erfolgreich destillativ trennen lassen, wenn sie sich im Chlorgehalt stark unterscheiden.

Cl_2MeSi -Gruppe austauschen (vgl. Schema (13)).

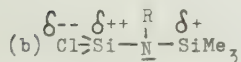
Durch Reaktion von 1d mit SiCl_4 nach (16), sollte das von ²¹⁾Wannagat auf anderem Wege in nur 1,5 proz. Ausbeute dargestellte 1,1,1,3,3-Pentachlor-3-methyldisilazan 1i synthetisiert werden.



Statt 1i entstand jedoch 1e, d.h. der Austritt der Trimethylsilylgruppe in den halogenierten Disilazanen ist nicht begünstigt. Hieraus folgt daß durch die elektronenziehenden Cl-Atome das chloresubstituierte Si-Atom so stark positiviert ist, daß der nukleophile Angriff des Chlorsilans an diesem Si-Atom bereitwilliger erfolgt, als an der Trimethylsilylgruppe. Die Reaktivität der Disilazane wird also einerseits von der Nukleophilie (hier bestimmt durch Basizität und Polarisierbarkeit) des Stickstoffs (17a) und andererseits von der Elektrophilie des Si-Atoms bestimmt (17b).



(17)

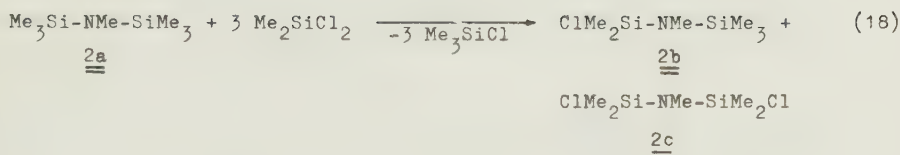


Während die $(dp)\pi$ -Rückbindung des Stickstoffs zu beiden Si-Atomen vergleichsweise wenig von der Zahl der Cl-Atome beeinflusst wird (vgl. ^{14}N -Daten Tab.1) (17a), bewirkt der induktive Effekt der Cl-Atome einen deutlichen Unterschied in den Elektronendichten an den beiden Si-Atomen (17b). Das Wechselspiel dieser Effekte legt die Reaktionsrichtung fest. Vergleicht man die Reaktionen (9), (15) und (16), so folgt, daß die Cl-Atome in SiCl_4 im Vergleich zu denen in Me_2SiCl_2 und MeSiCl_3 die geringste Nukleophilie besitzen, da sie nur die positivierte ClMeSi-Gruppe und nicht die Trimethylsilylgruppe substituieren. Damit wird verständlich, daß die Synthese des Hexachlordisilazans nach (11) unter den gewählten Bedingungen keinen Erfolg hat.

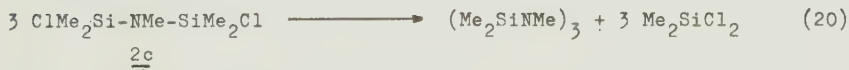
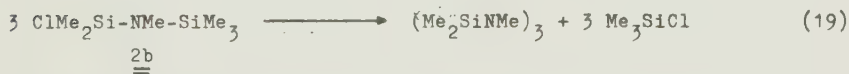
1.1.1.2 Zur Reaktion von Bis(trimethylsilyl)methylamin mit Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 und SiCl_4

Grosse-Ruyken ²⁵⁾ beschrieb das 1,1,1-Trichlor-2,3,3,3-tetramethyldisilazan 2f, das bei der Reaktion, von Heptamethyldisilazan und SiCl_4 in 40 % Ausbeute anfiel. Von Silbiger und Fuchs ³⁵⁾ wird 1-Chlor-1,1,2,3,3,3-Hexamethyldisilazan 2b und 1,3-Dichlor-1,1,2,3,3,3-Pentamethyldisilazan 2c erwähnt.

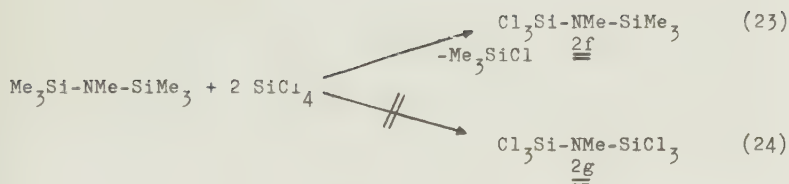
Wirkt überschüssiges Me_2SiCl_2 auf Bis(trimethylsilyl)methylamin (Heptamethyldisilazan) 2a (Molverhältnis 5:1) bei Raumtemperatur ein, so findet allmählicher Silylgruppenaustausch nach (18) statt.



Hierbei reagiert 2b bereitwillig zu 2c weiter. Bei Zimmertemperatur sind nach 30 Tagen 50 % von 2a verbraucht, 2b und 2c entstehen im annähernd gleichen Molverhältnis. Nach weiteren 40 Tagen ist alles Heptamethyldisilazan in 2c überführt. Die Reaktivität von 2b im Vergleich zu Heptamethyldisilazan 2a scheint durch das Chloratom nicht so stark beeinflusst zu werden, wie etwa bei Hexamethyldisilazan und $\text{ClMe}_2\text{Si-NH-SiMe}_3$, denn beim Erhitzen eines äquimolaren Gemisches von 2a mit Me_2SiCl_2 entstehen in nahezu gleicher Menge 2b und 2c. Nach längerem Erhitzen des äquimolaren Gemisches bildete sich aber nicht nur 2b und 2c, sondern auch Nonamethylcyclotrisilazan $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$ gemäß (19) und (20). Nach 12 Tagen waren 48 % des Heptamethyldisilazans in Nonamethylcyclotrisilazan übergeführt.

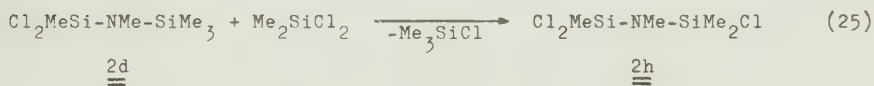


Daß sich aus 2c Nonamethylcyclotrisilazan bildet, ist bekannt³⁶⁾.



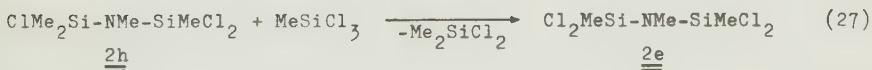
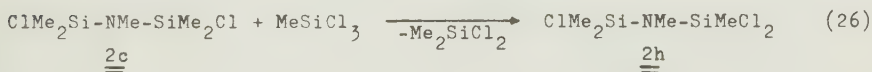
Die Umsilylierung von Heptamethyldisilazan mit überschüssigem SiCl_4 ergab 2f in 96 proz. Ausbeute^{x)}.

In Analogie zu Reaktion (15) setzten wir 1,1-Dichlor-pentamethyldisilazan 2d mit Me_2SiCl_2 -Überschuß nach (25) um. Dabei konnten 59 % 2h isoliert werden.



Ebenso sollte sich 2c mit MeSiCl_3 nach (26) zu 2h umsetzen.

Nach 19-tägigem Erhitzen unter Rückfluß lagen noch ca. 15 % unverbrauchtes 2c vor^{xx)}.



Das mit Ueberschuß von MeSiCl_3 nach (26) und (27) entstandene 2e ließ sich nicht destillativ von 2h trennen.

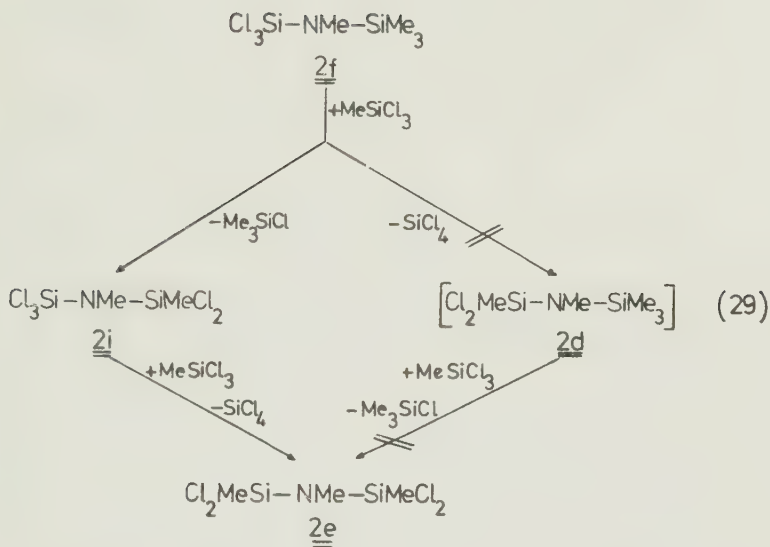
^{x)} Grosse-Ruyken berichtet von 40 % Ausbeute (vgl. S.15)

^{xx)} Bei einer Reaktionsführung im Molverhältnis 1:1 läßt sich nach der gleichen Zeit nur wenig 2h und praktisch kein 2e ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen.

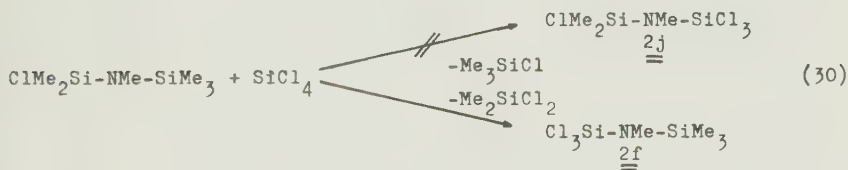
Wie gegenüber SiCl_4 zeigt sich 2f auch gegenüber Me_2SiCl_2 inert. Selbst 8-wöchiges Erhitzen unter Rückfluß führte zu keinem ^1H -NMR-spektroskopisch feststellbaren Silylgruppenaustausch nach (28).



Die Reaktionen (28) und (24) bestätigen, daß Dimethyldichlor-silan und Siliziumtetrachlorid gegenüber Disilazanen weniger reaktiv sind als das Trichlormethylsilan. Dies äussert sich überzeugend auch in der Reaktion (29), denn MeSiCl_3 reagiert mit 2f. Nach 8-wöchigem Erhitzen unter Rückfluß im Molverhältnis 1:5 waren erst 78 % 2f verbraucht. Als Reaktionsprodukte konnten das symmetrische Tetrachlordisilazan 2e und 1,1,1,3,3-Pentachlor-2,3-dimethyldisilazan 2i als destillativ nicht trennbares Gemisch (Verh. 4:1) isoliert werden. Da neben Me_3SiCl noch SiCl_4 entstanden war, könnte sich 2d gebildet haben, das rasch mit dem in Überschuß vorliegenden MeSiCl_3 zu 2e weiterreagiert hat (s.auch Gl.(22)). Dies widerspricht allerdings dem bei der Reaktion (22) gewonnenen Ergebnis, nach dem diese Reaktion relativ langsam ist. Wahrscheinlicher ist daher, daß sich zunächst 2i bildet, das sich mit MeSiCl_3 zu 2e symmetrisiert. Dies bestätigt einmal mehr die Beobachtung, daß die symmetrischen Chlormethyldisilazane bereitwillig als Nebenprodukte entstehen.

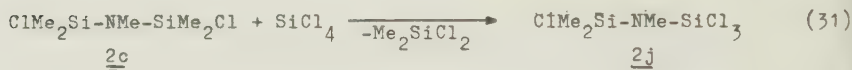


Daß chlorhaltige Silylgruppen bevorzugt den Silylgruppenaustausch eingehen, zeigt auch Reaktion (30).

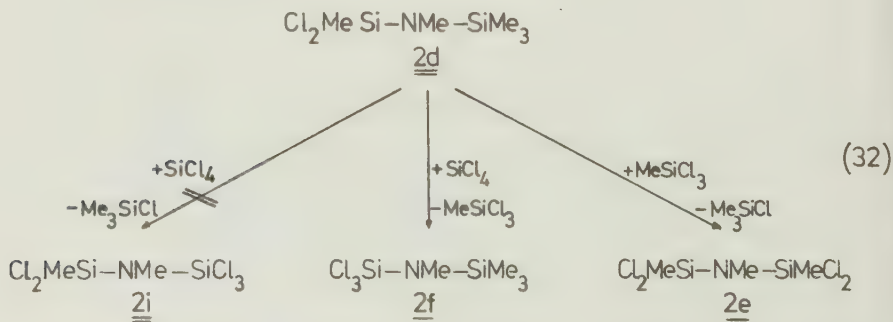


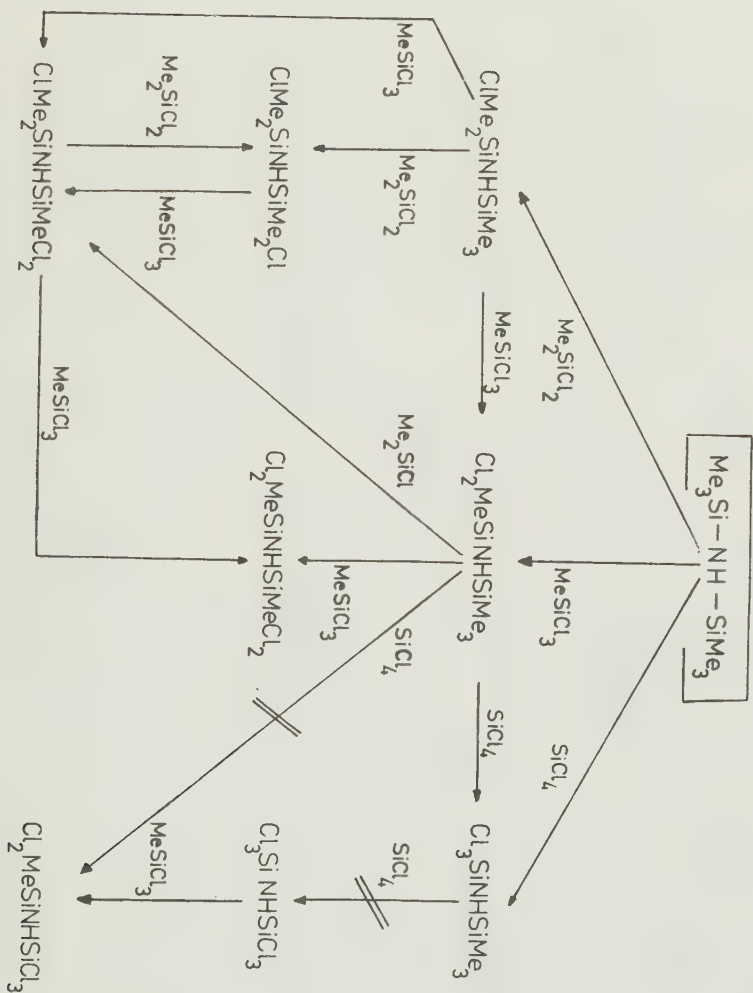
SiCl_4 reagiert quantitativ mit $\underline{\underline{2b}}$ zu $\underline{\underline{2f}}$. 1,1,1,3-Tetrachlor-2,3,3-trimethyldisilazan $\underline{\underline{2j}}$ ließ sich also auf diesem Wege nicht darstellen (vgl. Reaktion (16)). Auch in (30) dürfte die mangelnde Reaktivität des Siliziumtetrachlorids ausschlaggebend für den Reaktionsverlauf sein. Ebenso wenig wie

nach (30) konnte durch die Reaktion von SiCl_4 mit 2c das Disilazan 2j synthetisiert werden. Nach 20-tägigem Erhitzen unter Rückfluß lagen die Reaktanden noch unverändert im Reaktionsgemisch vor (Gl. (31)) (^1H -NMR-spektroskopisch).



Pentachlordimethyldisilazan 2i sollte nicht nur nach (29) sondern auch aus 2d und SiCl_4 entsprechend (32) zugänglich sein. Nach 20 Tagen Erhitzen unter Rückfluß fiel neben un-
verbrauchtem 2d vor allem 2f (24 %) sowie 2e (8 %) an. 2i konnte nicht nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis entspricht den Reaktionen (23), (30) und (31). Anscheinend liegen in 2d die elektronischen und sterischen Verhältnisse so, daß unter den gegebenen Verhältnissen eine Reaktion eintreten kann, wobei die weniger elektrophile Trimethylsilylgruppe durch SiCl_4 nicht ausgetauscht wird. Nach dem Ergebnis von (29) erfolgt sehr langsame Reaktion zwischen 2i und SiCl_4 . Daher ist 2i als Zwischenstufe in (32) auszuschließen.





In allen Reaktionen, in denen MeSiCl_3 in das Reaktionsgeschehen eingreifen konnte, erfolgt Reaktion mit dem Disilazan. Entweder tritt es bei der Umsilylierung als Cl_2MeSi -Gruppe ein, oder bei der Reaktion von Chlorsilanen mit Disilazanen die eine Cl_2MeSi -Gruppe enthalten, aus. Ist SiCl_4 an SiN-Spaltungen beteiligt, so tritt oftmals eine chlorhaltige Silylgruppe bereitwilliger als die Trimethylsilylgruppe beim Angriff des Halogensilans aus dem Disilazan aus. Für die Chlorsilane ergibt sich die Reaktivitätsordnung: $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 < \text{MeSiCl}_3 > \text{SiCl}_4$.^{x)}

1.1.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

In Tab.1 sind die ^1H - und ^{14}N -NMR-spektroskopischen Daten der Si-chlorierten Methylidisilazane zusammengefaßt.

Die Einführung der elektronegativen Chloratome am Siliziumatom der Disilazane sollte einen Ladungsabzug aus den σ -Bindungen und damit eine Verminderung der Elektronendichte am Silizium und am Stickstoff bewirken. Die daraus resultierende verminderte Abschirmung der CH_3 -Protonen und des Stickstoffkerns läßt sich im ^1H - und ^{14}N -NMR-Spektrum feststellen. Für die chemische Verschiebung der CH_3N -Protonen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\delta^1\text{H}$ und der Zahl der Chloratome, unabhängig davon ob die Cl-Atome an ein oder an beide Si-Atome im Disilazan gebunden sind (Abb.3).³⁸⁾

^{x)} In Abbildung 1 und 2 sind die Reaktionen von Hexa- und Heptamethyldisilazan und der Chlormethyldisilazane mit Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 und SiCl_4 zusammengefaßt.

Die ^{14}N -Kernresonanzdaten zeigen, daß die Substitution einer Methylgruppe durch ein Chloratom im Heptamethyldisilazan einen bedeutenden Abschirmungsverlust für den Stickstoff zur Folge hat (Δ ^{14}N -41 ppm). Die Einführung weiterer Chloratome, mit Ausnahme des Falls von Tetrachlortrimethyldisilazan, veranlaßt nur geringe Veränderungen von δ ^{14}N . Die relativ breiten ^{14}N -Resonanzsignale lassen eine weitergehendere Interpretation nicht zu. Für die Chlormethyldisilazanderivate des Hexamethyldisilazans wurden größere Unterschiede in den δ ^{14}N -Werten in Abhängigkeit von der Zahl der Chloratome gefunden.

Die IR-Spektren der erstmals dargestellten Disilazane 2d, 2e und 2h lassen sich in Anlehnung an die bereits in der Literatur beschriebenen Zuordnungen für Chlormethyldisilazane interpretieren ³³⁾. Die Verschiebung der $\nu_{\text{Si}_2\text{N}}$ -Bande ^{x)} zu höherer Wellenzahl bestätigt den bereits bekannten Befund, daß Halogenatome am Silizium die SiN-Bindungsordnung erhöhen. ³³⁾³⁴⁾

Die massenspektroskopische Untersuchung (bei 70eV Elektronenenergie) von 2d, 2f, 2h und Heptamethyldisilazan ³⁹⁾ belegen die den Verbindungen zugeordneten Strukturen (vgl. Tab. 2). Die Molekülionen treten in dem für die jeweilige Anzahl der Chloratome charakteristischen Isotopenmuster auf. Das intensivste Signal beruht bei allen Verbindungen auf dem Verlust eines Methylradikals. Die zweitstärkste rel. Intensität wird durch Ionen der Massenzahl $m/e = 106$ bei den Chlormethyldisilazanen und dem Ion $m/e = 86$ beim Hepta-

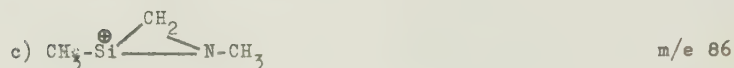
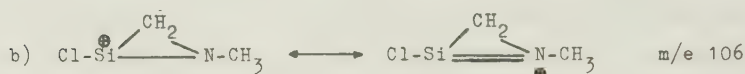
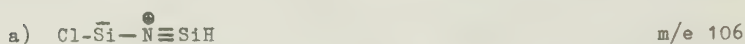
^{x)} $\nu_{\text{as}}\text{Si}_2\text{N}$: 2d 920 cm^{-1} ; 2h 930 cm^{-1} ; 2f 915 cm^{-1} ; 2e 945 cm^{-1} ;
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe } \nu_{\text{as}}\text{Si}_2\text{N } 906\text{ cm}^{-1}$ ³³⁾.

Tab. 1: ^1H - und ^{14}N -NMR-spektroskopische Daten von Chlor-methyl-disilazanen, Hexamethyl- und Heptamethyl-disilazan

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ ^{a)} (ppm) SiMe ^{h)}	$\delta^1\text{H}$ ^{a)} (ppm) NMe ^{h)}	$\delta^{14}\text{N}$ ^{b)} (ppm)	$h^1/2$ (Hz)
$\text{Me}_3\text{SiNH-SiMe}_3$ ³⁸⁾	-0,05		+ 351	50
$\text{ClMe}_2\text{Si-NH-SiMe}_3$	-0,117(9,0)		+ 344	183
	-0,383(6,0)			
$\text{Cl}_2\text{MeSi-NH-SiMe}_3$	-0,183(9,0) ^{f)}		+ 328	156
	-0,72 (3,1)			
$\text{Cl}_3\text{Si-NH-SiMe}_3$	-0,216		+ 318	125
$\text{ClMe}_2\text{Si-NH-SiMe}_2\text{Cl}$	-0,485		+ 322	255
$\text{Cl}_2\text{MeSi-NH-SiMeCl}_2$ ^{c)}	-0,88			
$\text{Cl}_3\text{Si-NH-SiCl}_3$			+ 293	270
$\text{ClMe}_2\text{Si-NH-SiMeCl}_2$ ^{d)}	-0,565(6,0)			
	-0,85(3,0)			
$\text{ClMe}_2\text{Si-NH-SiCl}_3$ ^{c)}	-0,59			
$\text{Me}_3\text{Si-NMe-SiMe}_3$	-0,067	-2,45	+ 378	155
$\text{ClMe}_2\text{Si-NMe-SiMe}_3$	-0,117(9,0)	-2,53(3,0)	+ 337	267
	-0,425(6,0)			
$\text{Cl}_2\text{MeSi-NMe-SiMe}_3$	-0,18(9,0)	-2,62(3,0)	+ 333	268
	-0,77(3,0)			
$\text{Cl}_3\text{Si-NMe-SiMe}_3$	-0,26(9,0)	-2,73(3,0)	+ 336	216
$\text{ClMe}_2\text{Si-NMe-SiMe}_2\text{Cl}$	-0,48 ^{g)}	-2,60	+ 334	160
$\text{Cl}_2\text{MeSi-NMe-SiMeCl}_2$	-0,92(6,0)	-2,79(3,0)	+ 314	528
$\text{ClMe}_2\text{Si-NMe-SiMeCl}_2$	-0,55(6,0)	-2,70(3,0)	+ 335	
	-0,85(3,0)			
$\text{Cl}_2\text{MeSi-NMe-SiCl}_3$ ^{e)}	-1,0(2,7)	-2,9(3,0)		

a) interner Standard: TMS b) externer Standard: gesättigte wässrige NaNO_3 -Lösung c) in Cyclohexan gemessen; alle übrigen Verbindungen ohne Lösungsmittel d) diese Verbindung war mit $(\text{Cl}_2\text{MeSi})_2\text{NH}$ und $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{NH}$ verunreinigt e) diese Probe war mit $(\text{Cl}_2\text{MeSi})_2\text{NMe}$ (ca. 10%) verunreinigt. f) Lit. ²¹⁾ gibt $\delta^1\text{H} = -0,12$ und $-0,33$ ppm (in Cyclohexan) an, g) Lit. ²⁰⁾ führt für diese Verbindung $-0,51$ und $-2,64$ ppm (in Cyclohexan) an h) In Klammern sind die gefundenen relativen Flächenverhältnisse aufgeführt.

methyldisilazan verursacht. Die Ionen m/e 106 und 108 besitzen das für ein Chloratom charakteristische Isotopenmuster. Als mögliche Elementkombinationen bieten sich für das Fragment der Masse 106 bzw. 86 folgende Strukturen an:



Sicherlich ist die Formulierung b) im Vergleich zu a) der Vorzug zu geben, da die positive Ladung durch Delokalisierung stabilisiert werden kann. Ein Teilchen der Struktur b) aus 2f kann nur durch Umlagerung entstanden sein, da an das Silizium der Chlorsilylgruppe keine Methylgruppe in 2f gebunden ist. Da ähnliche Fragmentionen beim massenspektroskopischen Abbau von 1-Chlor-1,1,3,3,3-pentamethyl- und 1,3-dichlor-1,1,3-tetrachlordisilazan nicht gefunden wurden⁴⁰⁾, sollten systematischere Untersuchungen von N-Methylsilylaminen eindeutige Aussagen ermöglichen.

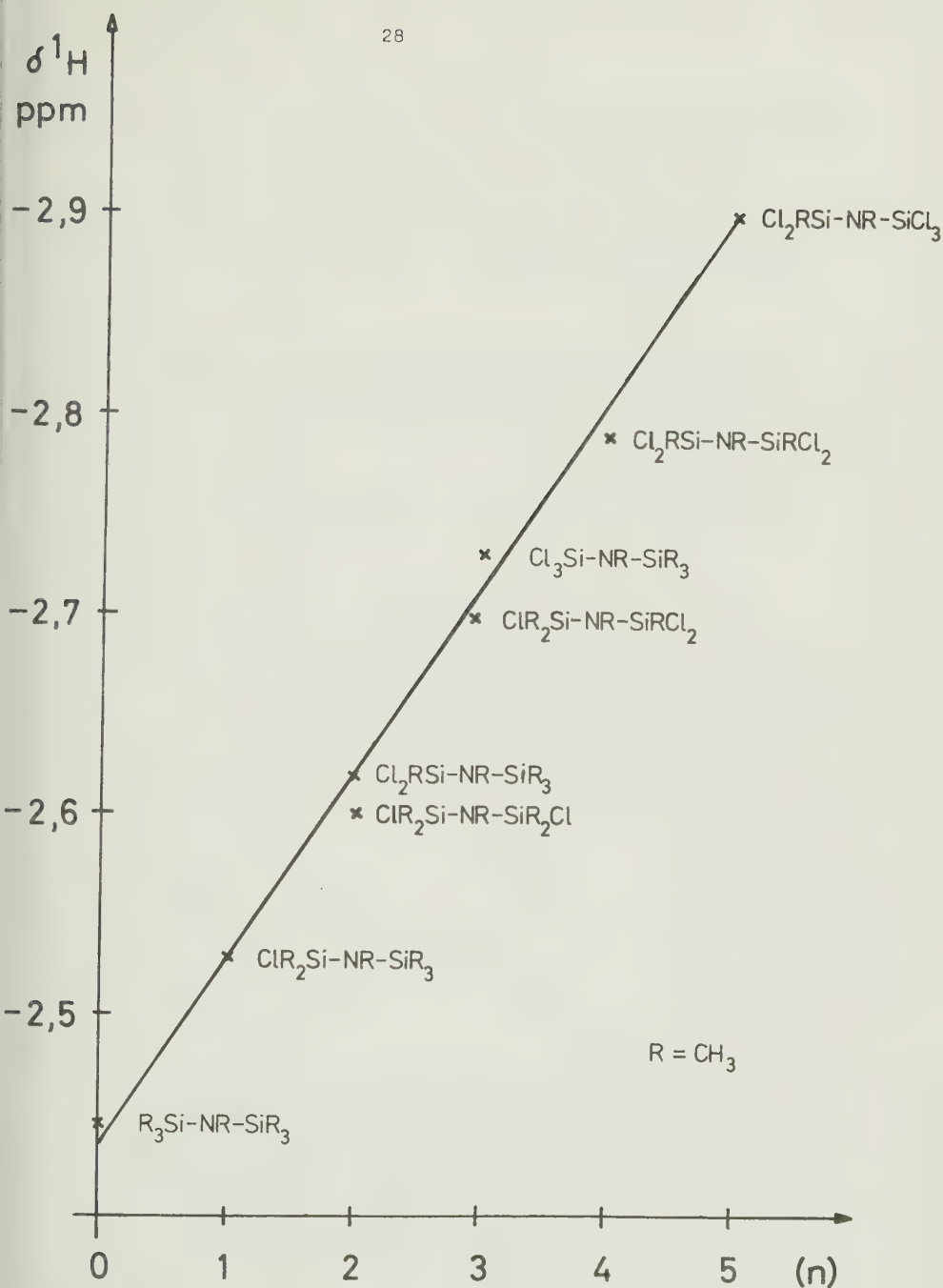


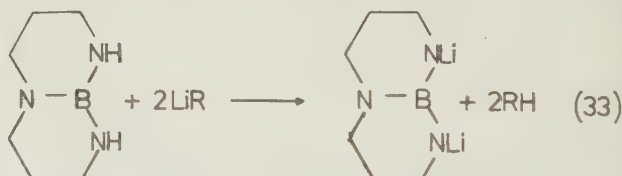
Abb. 3: Abhängigkeit von $\delta^1\text{H}$ der NCH_3 -Protonen in $\text{Cl}_{6-n}\text{Me}_n\text{Si}_2\text{NMe}$ von der Anzahl der Cl-Atome

1.1.2 Ringschlußreaktionen

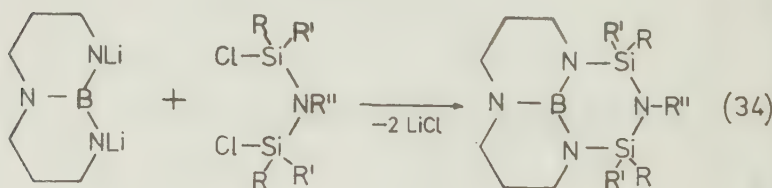
1.1.2.1 Reaktion von N,N'-Dilithio-triazaboradekalin

mit 1,3-Dichlordisilazanen

Seit längerem ist bekannt, daß sich das Triazaboradekalin (H_2TABD) glatt zum Li_2TABD metallieren läßt (Gl.(33))⁴²⁾.



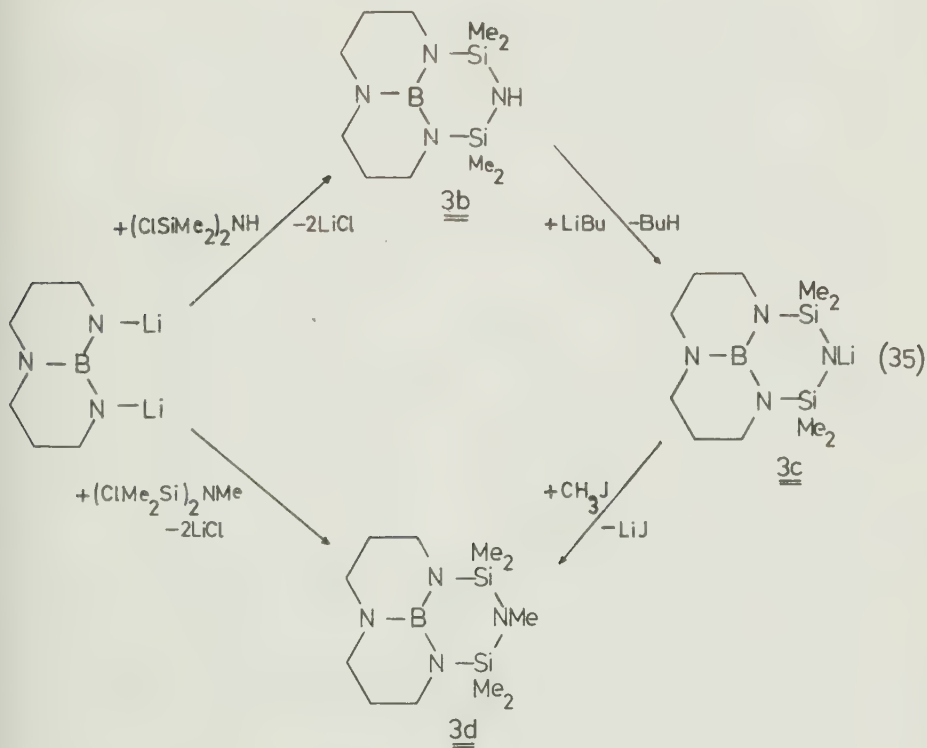
Die Reaktion des Li_2TABD mit Element-Halogenverbindungen wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben^{14,42,43)}. Auch die Darstellung weiterer Disilaborazine nach (3) entsprechend (34) ließ sich mit recht gutem Erfolg verwirklichen.



	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	<u>3d</u>	<u>3e</u>	<u>3f</u>
R	Ph	Me	Me	Me	Me	Cl
R'	Ph	Me	Me	Me	Cl	Cl
R''	H	H	Li	Me	Me	H

Von besonderem Interesse war die Synthese von 3e, denn das nach (3) entstehende "Disilaborazin"ⁱ⁴⁾ fiel in Form eines Isomerenmischs an, das auch bei der Bildung von 3e entstehen sollte. Das Protonenresonanzspektrum von 3e bestätigt diese Vermutung (vgl. Abb. 4).

Die Acidität des NH-Wasserstoffatoms in Disilazanen ließ sich auch für das "Silaborazin" 3b bestätigen⁴⁴⁾. 3b wurde zu 3c metalliert, das sich in mäßiger Ausbeute mit Methyljodid zu 3d nach (35) umsetzt. Eine bessere Ausbeute an 3d wurde bei der Umsetzung von Li_2TABD mit $\text{ClMe}_2\text{Si-NMe-SiMe}_2\text{Cl}$ nach (35) erhalten.



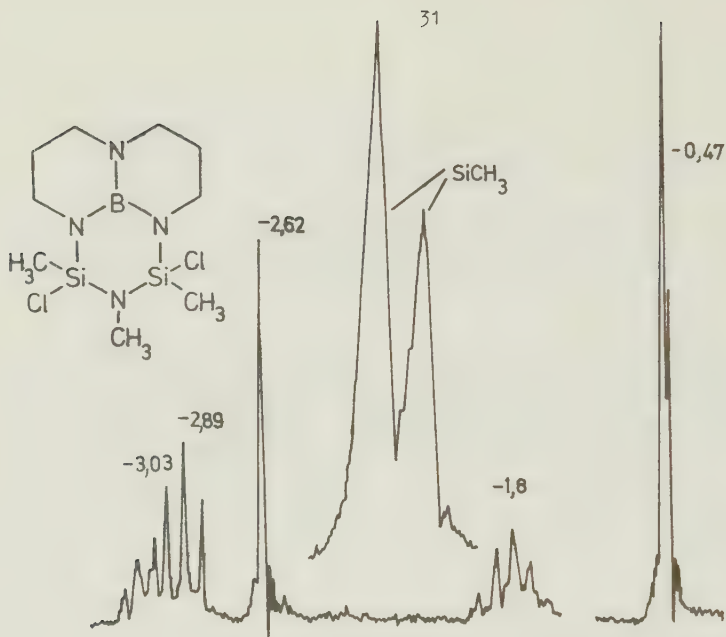


Abb. 4: Protonenresonanzspektrum des Disilaborazins TABD(SiMeCl₂)₂NMe 3e in CH₂Cl₂ mit gespreiztem SiCH₃-Resonanzsignal

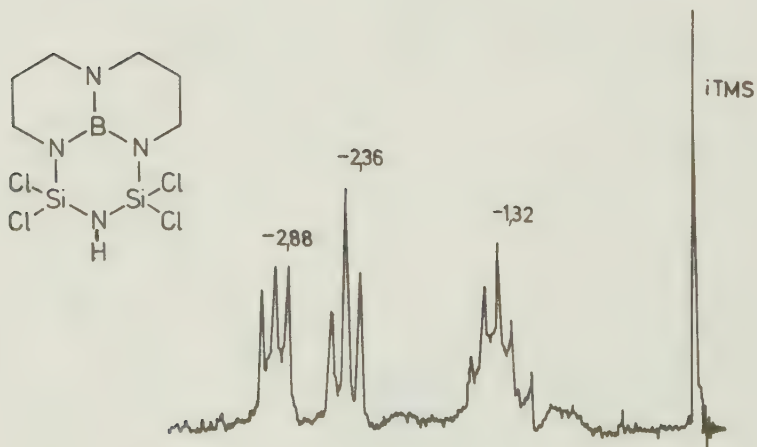
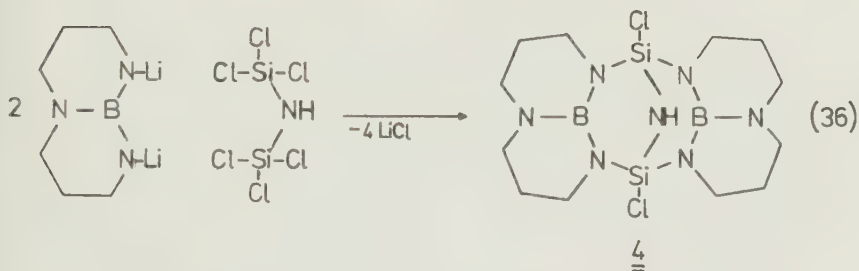


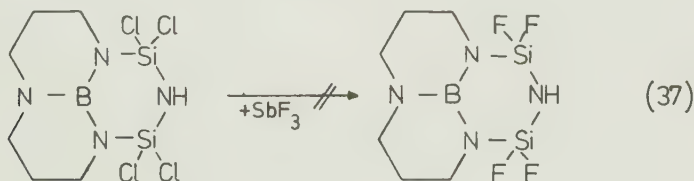
Abb. 5: Protonenresonanzspektrum des Disilaborazins TABD(SiCl₂)₂NH 3f in C₆H₆

Über Hexachlordisilazan gelang nicht nur die Darstellung des äußerst hydrolyseempfindlichen 3f, sondern durch Variation der Stöchiometrie auch die des "Bicyclo[3,3,1] nona-dinaphthalin-derivates" 4 (Gl.(36)).



In Tab.3 sind Ausbeuten, Schmelzpunkte und Löslichkeiten der Verbindungen 3a bis 3f zusammengefaßt. Die Substituenten am Silizium in den einzelnen Verbindungen beeinflussen deutlich die Beständigkeit gegenüber Luft. Die chlorhaltigen Verbindungen sind wesentlich labiler, während sich 3a durch besondere Stabilität auszeichnet, die vermutlich auf der Wirkung der Phenylreste beruht.

In Analogie zum Chlor-Fluor-Austausch bei Chlordisilazanen²⁴⁾ wurde versucht, 3f mit Hilfe von SbF_3 nach (37) zu fluorieren, da dadurch eine Zunahme der thermischen und hydrolytischen Stabilität erwartet würde.



Unter den hier gewählten Versuchsbedingungen wurden die Cl-Atome nur partiell durch Fluor ersetzt. Daher ließ sich lediglich ein Gemisch isolieren, wobei das durchschnittliche F/Cl-Verhältnis aufgrund der analytischen Daten ca. 2:1 beträgt.

Tab.2: Ausbeuten, Schmelzpunkte und Löslichkeit der
Disilaborazine 3a - 3e

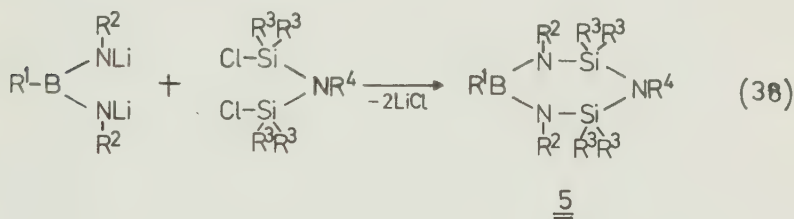
Verbindung	Ausbeute in % d.Th.	Schmp. °C	Löslichkeit
TABD(SiPh ₂) ₂ NH <u>3a</u>	73	200-201,5 Zers.ab 179	gut in DCCl ₃ , C ₆ H ₆ , Äther, THF und C ₆ H ₁₂
TABD(SiMe ₂) ₂ NH <u>3b</u>	80	67,5 - 70,5	sehr gut in C ₆ H ₆ , C ₆ H ₁₂ und Äther
TABD(SiMe ₂) ₂ NLi <u>3c</u>	53	270 Zers.	unlös. in C ₆ H ₁₂ , lös. in Äther
TABD(SiMe ₂) ₂ NMe <u>3d</u>	30	61 - 63	sehr gut in C ₆ H ₁₂ , gut in n-Pentan
TABD(SiMeCl) ₂ NMe <u>3e</u>	50	114,5-115,5	sehr gut in CH ₂ Cl ₂ , gut in Toluol
TABD(SiCl ₂) ₂ NH <u>3f</u>	68	152 sintern, Zers.bei 210	sehr gut in CH ₂ Cl ₂ gut in C ₆ H ₆ und C ₆ H ₁₂

1.1.2.2 Reaktion von N,N'-Dilithio-bis(amino)boranen

mit 1,3-Dichlordisilazanen

Wie bereits erwähnt (S. 4) reagiert ein N,N'-Dilithio-bis(amino)boran mit Diphenyldichlorsilan unspezifisch. Es resultieren alle möglichen Glieder der Silaborazine $(NR)_3(BR)_{3-n}(SiR_2)_n$. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten des dimetallierten Triazaboradekalins. Dessen starre Ringstruktur dürfte dafür ebenso verantwortlich sein, wie eine Unterdrückung von BN-Spaltungsreaktionen. Letztere, d.h. die Aminogruppenübertragung dürfte für das buntere Reaktionsgeschehen bei den Bis(amino)boranen verantwortlich sein. Dennoch sollten auf diesem Wege die permethylierten Silaborazine darstellbar sein.

Das Disilaborazin 5a wurde bereits von Wannagat nach (1) (S.4) dargestellt. Die entsprechend (38) durchgeführten Reaktionen



	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>	<u>5d</u>	<u>5e</u>
R ¹	Ph	Ph	Ph	Me	Ph
R ²	Me	Me	Ph	Ät	^s Bu
R ³	Me	Me	Me	Me	Me
R ⁴	Me	H	Me	Me	H

sprechen äußerst empfindlich auf Veränderungen der Reaktionsbedingungen an, vor allem Änderungen der Temperatur. Bei allen Umsetzungen bildeten sich in org. Lösungsmitteln unlösliche, Li- und Cl-haltige Niederschläge, die aufgrund ihrer Eigenschaften (s. Versuchsteil) einer weiteren Identifizierung nicht zugänglich waren.

Bei der Darstellung von 5c und 5d bildeten sich ausserdem das B,B',B"-Trimethyl-N,N',N"-triäthylborazin bzw. das Hexaphenylborazin. Dies wirkte sich besonders nachteilig bei der Synthese von 5d aus, das sich von $(\text{MeBNät})_3$ durch Destillation nicht vollständig trennen ließ.

5a, 5b und 5d sind farblose, gegen Luft empfindliche Flüssigkeiten, 5c ein sublimierbarer, ockerfarbener, gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit relativ resistenter Feststoff.

Um das für Reaktionen nach (38) benötigte Dilithio-bis(amino)-boran zu erhalten, wurde das Bis(amino)boran mit Lithiumbutyllösung umgesetzt. Die Metallierung mit Lithiummethylösung führt zu einer Reihe von Produkten, d.h. es entstehen die metallierten Aminoborane in geringerer Ausbeute⁴⁵⁾. Es bildeten sich bei der Metallierung des Bis(phenylamino)phenylborans praktisch 100 % der erwarteten Methanmenge, während beim Bis(sec.butylamino)phenylboran nur 61 % entwickelt wurden. Die Reaktion des metallierten Bis(sec.butylamino)phenylborans entsprechend (38) führte nicht zu 5e. Es ließ sich lediglich B,B',B"-Triphenyl-N,N',N"-tri-^sbutylborazin identifizieren, neben dem flüssige und feste Substanzgemische entstanden, deren Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

1.1.2.3 Kernresonanz-, IR- und Massenspektren

Die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Resonanzsignale von 5a - 5d liegen in dem für die vergleichbaren Borazine gefundenen Bereich (vgl. Tab.4). Dies bedeutet entweder eine starke (dp) π -SiN-Wechselwirkung, was als wenig wahrscheinlich erachtet wird und/oder eine nicht planare Anordnung der Ringatome (vgl. S. 73).

Für die Disilaborazine 3a - 3e gilt, daß an der Abschirmung des von drei Stickstoffatomen flankierten Boratoms keine wesentliche Veränderung gegenüber dem unsubstituierten Triazaboradekalin eintritt. In allen Fällen kann wohl der durch die SiN-Rückbindung¹⁴⁾ verursachte Abschirmungsverlust am Bor durch das freie Elektronenpaar des dritten N-Atoms kompensiert werden, was sicherlich durch die planare Anordnung der BN_3 -Gruppierung begünstigt wird. Lediglich in 3f ist das B-Atom etwas besser abgeschirmt als bei 3a - 3e. Dies ist umso erstaunlicher, als die Cl_2Si -Gruppierung einen starken -I-Effekt besitzt. Dieser schlägt in den Protonenresonanzspektren durch, in denen die chemische Verschiebung für die NCH_2 -Protonen A und C (vgl. Tab.4) unterschiedlich ist. Aufgrund des induktiven Effektes der Cl-Atome sollten die C-Protonen den Resonanzsignalen bei tieferem Feld zugeordnet werden.^{x)} Die deshalb zu erwartende verminderte Ab-

^{x)} Dies wird bei Substitution des Siliziums durch Phosphor bestätigt, da mit den C-Protonen Kopplung eintreten kann, die mit den A-Protonen auszuschließen ist.

Tab. 3 : ^1H - und ^{11}B -kernresonanzspektroskopische Daten der Disilaborazine 3a, 3b, 3d - 3f, 4 und Triazaboradekalin

Verbindung	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$ ^{f)} Lgm. CDCl_3	Zuordnung ^{a)}	Flächenverh. gef. ber.		$\delta^{11}\text{B}(\text{ppm})$ ^{g)}
TABD(SiPh_2) ₂ NH <u>3a</u>	-1,77 -2,91 -7,33 -7,65	B A + C D	4,4 7,7 21,4	4 8 20	-24,6 ^{c)}
TABD(SiMe_2) ₂ NH <u>3b</u>	-0,12 -1,82 -2,96	D B A + C	12,7 3,9 8,0	12 4 8	-23,5 ^{d)}
TABD(SiMe_2) ₂ NMe <u>3d</u>	-0,08 -0,12 ^{c)} -1,79 -1,62 -2,49 -2,39 -2,93 -2,81	D B E A + C	11,8 3,9 3,0 8,0	12 4 3 8	-23,5 ^{e)}
TABD(SiMeCl) ₂ NMe <u>3e</u>	-0,47 -1,8 -2,62 -2,89 -3,03	D B E A C	6,0 4,4 3,1 8,2	6 4 3 8	-22,9 ^{b)}
TABD(SiCl_2) ₂ NH <u>3f</u>	-1,94 -1,32 ^{c)} -3,01 -2,36 -3,23 -2,88	B A C	3,8 3,0 3,0	4 3 3	-21,8 ^{c)}
TABD ₂ (SiCl) ₂ NH <u>4</u>	-0,93 -1,77 -3,01	E ? B A + C	0,9 8,1 16,0	1 8 16	-22,0 ^{b)}
H ₂ TABD 48)	-1,80 -2,89 -3,03	B A + C			-22,1 ^{c)}

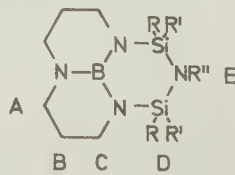
a) A, B, C, D, E repräsentieren die entsprechenden Protonen in:

b) in CH_2Cl_2 , c) in C_6H_6

d) in C_6H_{12} e) CDCl_3

f) interner Standard: TMS

g) Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{OAt}_2$ extern



schirmung des Borkerns wird offenbar durch eine verstärkte π -Rückbindung ausgeglichen, die durch die Elektronenverarmung im σ -Bindungsbereich verursacht wird ⁸⁾.

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen 5a - 5c weisen die erwarteten Signale und Intensitätsverhältnisse auf (vgl.Tab.4).

Lediglich für 5 werden zwei Resonanzsignale annähernd im Verhältnis 1:1 für die NCH_3 -Protonen gefunden (das bei höherem Feld liegende Signal ist scharf, das andere breit).^{x)} Das bei der Synthese von 5b erhaltene Gemisch aus 5d und B,B',B"-Trimethyl-N,N',N"-triäthylborazin zeigt deutlich, daß im Disilaborazin die Protonen der am B- und N-Atom gebundenen Substituenten eine vermehrte Abschirmung gegenüber jenen im Borazin erfahren. Diese führt zu einer Hochfeldverschiebung der Protonenresonanzsignale. Da das ^{11}B -Kernresonanzsignal keinen Hinweis auf ein im Vergleich zum $(\text{MeBNät})_3$ zu höherem Feld verschobenen Resonanzsignales liefert ^{xx)}, kann für die höhere Abschirmung der B-Methylprotonen nur eine geringere Delokalisierung der π -Elektronen verantwortlich sein (vgl.Disk.S.70).

Die Protonenresonanzspektren der Disilaborazinderivate 3a - 3f und 4 korrelieren gut mit dem bereits Bekannten ¹⁴⁾. Die für 3e erwarteten Isomeren fielen allerdings nicht im Verhältnis 53:47 wie bei Lit.¹⁴⁾, sondern im Verhältnis 62:38 an. Die chemische Verschiebung der beiden CH_3Si -Protonenresonanzsignale in 3e unterscheidet sich um 0,015 ppm, wobei das Resonanzsignal bei niedri-

x) Möglicherweise liegen geometrische Isomere vor und im Protonenspektrum ist $\delta^1\text{H}$ für die CH_3N -Gruppe des einen Isomeren gleich $\delta^1\text{H}$ des HN-Protons, wodurch das Resonanzsignal verbreitert wird.

xx) Das ^{11}B -Resonanzsignal des Gemisches ist symmetrisch.

Tab. 4: ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten der Disilaborazine $\text{PhB}(\text{NMeSiMe}_2)_2\text{NMe}$ 5a, $\text{PhB}(\text{NMeSiMe}_2)_2\text{NH}$ 5b, $\text{PhB}(\text{NPhSiMe}_2)_2\text{NMe}$ 5c und $\text{MeB}(\text{NAtSiMe}_2)_2\text{NMe}$ 5d

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ a)b) (ppm)	Zuordnung	Flächenverh. gef. ber.	$\delta^{11}\text{B}$ a)c) (ppm)
<u>5a</u>	-0,1 -2,3 -2,5 -7,3	SiMe_2 BNMe Si_2NMe BPh	14,4 12 6,0 6 3,0 3 5,0 5	-36,3
<u>5b</u>	-0,11 -2,43 -2,60 -7,25	SiMe_2 BNMe BPh	12,0 12 6,0 6 5,0 5	-36,5
<u>5c</u>	-0,18 -2,6 -6,89	SiMe_2 Si_2NMe BPh	12,1 12 3,0 3 17,1 15	-35,3
<u>5d</u>	-0,1 -0,33 (-0,5) ^{d)} -0,99 (-1,0) -2,44 -2,93 (-3,2)	SiMe BMe $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ Si_2NMe $\text{CH}_2\text{-CH}_3$	12,2 12 3,0 3 5,7 6 2,9 3 3,8 4	-37,4

a) Lösungsmittel CH_2Cl_2

b) Standard TMS intern

c) Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ extern

d) die Werte in Klammern geben $\delta^1\text{H}$ für $(\text{MeBNAt})_3$ an

gerem Feld höhere Intensität besitzt. Im ^1H -NMR-Spektrum von 3f wird eine deutliche Auftrennung der NCH_2 -Resonanzsignale A und C gefunden (vgl. Tab. 4 und Abb. 5), die beide noch ausgeprägten Triplettscharakter besitzen¹⁴⁾. Für die merkliche Tieffeldverschiebung des C-Protonenresonanzsignals in 3f machen wir den induktiven Effekt der Cl-Atome am Silizium verantwortlich (vgl. S. 36).

Diese Interpretation der Bindungsverhältnisse, die die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen vermitteln wird durch IR-spektroskopische Daten ergänzt (vgl. Tab. 5).

Tab. 5: BN- und NH-Valenzschwingungen der Disilaborazine 3a - 3f,
4, 5a - 5c und von Vergleichssubstanzen

Verbindung	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	<u>3d</u>	<u>3e</u>	<u>3f</u>	<u>4</u>	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>	^{c)} (PhBNR) ₃	H ₂ TABD
$\nu_{\text{as}}^{11} \text{BN}_2$ cm ⁻¹ a)	1501	1500	1500	1503	1508	1520	1505	1315	1325	1295 1335	1368 1472 1405	1506 Lit. 48)
$\nu_{\text{as}}^{10} \text{BN}_2$ cm ⁻¹ a)	1511	1510	1510	1515	1523	1535	1520	1340				1516
ν_{NH} cm ⁻¹ b)	3420	3475				3400	3450 3400		3500			3400

a) 3a - 3f, 4, 5a und 5c in Hostafon, 5b als Film

b) in Nujol

c) R = Ph, H und Me Lit⁴⁷⁾

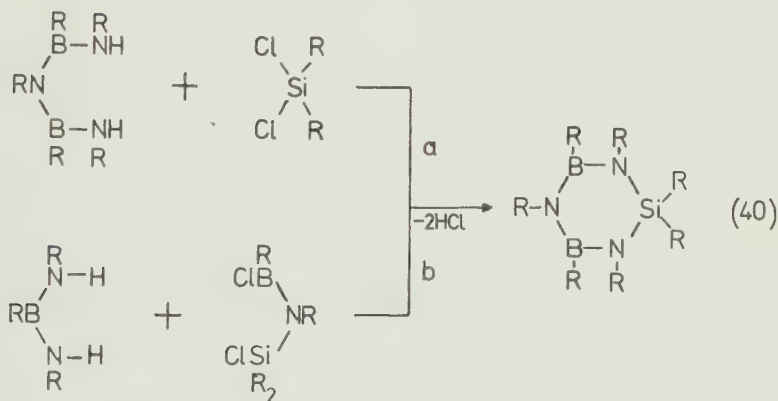
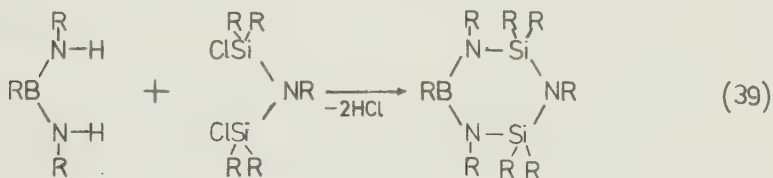
Die IR-Spektren sind sehr bandenreich und daher ist eine sichere Zuordnung aller Banden kaum möglich. Für eine Abschätzung der Bindungsverhältnisse besitzt die Lage der BN-Absorptionsbande diagnostischen Wert.⁴⁷⁾ Sie ließ sich, mit Ausnahme von 5c eindeutig zuordnen. Danach sind die BN-Bindungen in den Disilaborazinen 3a - 3f und im Triazaboradekalin einander sehr ähnlich. Lediglich in 3f liegt $\nu_{\text{as}} \text{BN}_2$ bei höherer Wellenzahl; dies legt eine verstärkte Rückbindung der einsamen N-Elektronenpaare nahe (vgl. S. 36).

Die IR-Spektren der Disilaborazine 5a, 5b und 5c bestätigen die stärkere Beeinflussung der BN-Bindung im Vergleich zu den entsprechenden Borazinen durch Einführung der R_2Si -Gruppen. Die BN-Absorptionsbanden für 5a - 5c verschieben sich um 33 cm^{-1} , 80 cm^{-1} bzw. 90^{-1} zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zu den Borazinen $(\text{PhBNPh})_3$ und $(\text{PhBNMe})_3$. Der Grund dafür ist wohl, daß diese Ringsysteme im Gegensatz zu den Borazinen nicht planar sind, worauf die niedrigliegenden BN-Valenzschwingungen hinweisen.

Die Massenspektren für die Verbindungen 3b, 3d - 3f, 4, 5a, 5b und 5d zeigen die Molekülpeaks mit dem berechneten Isotopenmuster (natürliche Häufigkeit der B, Cl und Si-Isotope). Die intensivsten Signale werden von den $\text{M} - 15$ ($\text{M} - \text{CH}_3$)-Fragmenten verursacht. Bei 3e und 3f sind es aber die Molekülionen M^+ bzw. das $(\text{M} - 1)^+$ Ion.

1.2 Monosilaborazine aus Bis(amino)boranen und (Chlorsilylamino)borchloriden

Will man in Anlehnung an die Synthese der Disilaborazin entsprechend (39) Monosilaborazine darstellen, so bieten sich die Reaktionswege (40a) und (40b) an. Der Synthese nach (40a) kommt wenig Bedeutung zu, da kaum Derivate von Bis(amino)-diborylaminen²⁾ mit der RNH-Gruppe bekannt sind. Diese Bis(amino)-diborylamine mit einfachen Substituenten (z.B. CH₃) sind schwierig darzustellen, da sie leicht zu Borazinen kondensieren⁴⁹⁾.

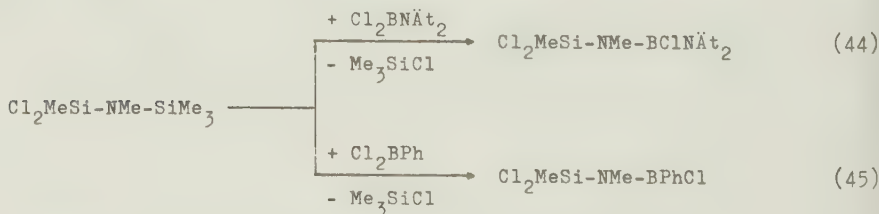


Die für Reaktion (40b) notwendigen Bis(amino)borane sind gut zugänglich, jedoch sind nur einige 1,3-bifunktionelle Silylaminoborane bekannt⁵⁰⁾.

In der Literatur fehlt es nicht an Beispielen für die Reaktion von Silylaminen mit Borhalogeniden^{52,51,22)}. Beispiele sind in (41), (42) und (43) aufgeführt.

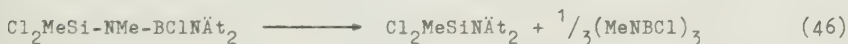


Da SiN-Bindungen in Hexamethyl- und Heptamethyldisilazan von Borhalogeniden leicht gespalten werden, wurden chlorsubstituierte Disilylamine mit Bordinhalogeniden zur Reaktion gebracht. Der Chlorsubstituent im Disilazan setzt, wie wir gesehen haben, die Reaktivität gegenüber Elementhalogeniden herab (vgl. Kap. 2.1.1). Dementsprechend schreiten die Reaktionen (44) und (45) nur langsam voran^{x)}.

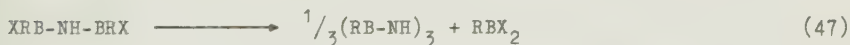


^{x)} Der Reaktionsverlauf wurde ¹H-NMR-spektroskopisch überprüft.

Bei (44) bilden sich nach fünfständigem Erhitzen unter Rückfluß ca. 70 % des erwarteten Trimethylchlorsilans. In untergeordnetem Maße war auch Trichlormethylsilan nachweisbar. Als weitere Reaktionsprodukte entstanden B,B',B''-Trichlor-N,N',N''-trimethylborazin und Diäthylaminodichlormethylsilan. Da das Silizium wegen seiner unbesetzten d-Orbitale lewisacide Eigenschaften besitzt, läßt sich die Bildung von $\text{Cl}_2\text{MeSiNät}_2$ und Borazin nach (46) in Analogie zur Zersetzung von Diborylaminen nach (47) verstehen.



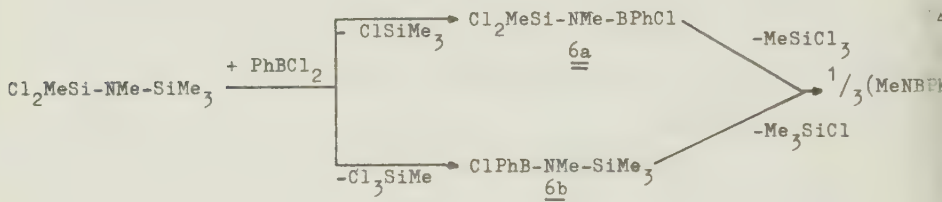
Versucht man Diborylamine nach (42) zu synthetisieren, so gelingt dies nur, wenn das Bor keine wanderungsfähigen Substituenten besitzt.⁴⁶⁾ Ansonsten lassen sich nach (47) nur die Zerfallsprodukte der Diborylamine isolieren.



In der Reaktion (44) besitzt das Bor mit dem Chloratom und der Diäthylaminogruppe zwei wanderungsfähige Substituenten. Die Reaktion (46) setzt eine bessere Wanderungsfähigkeit der Diäthylaminogruppe im Vergleich zum Cl-Atom voraus. Ob die Bildung von Dichlormethylsilyldiäthylamin inter- oder intramolekular erfolgt, ist noch ungeklärt.

Die Umsetzung (45) führt nach 19-stündigem Erhitzen unter

Rückfluß zu äquimolaren Mengen von Trimethylchlorsilan und Trichlormethylsilan. Das dabei gebildete B,B',B''-Triphenyl-N,N',N''-trimethylborazin kann über die beiden möglichen Silylaminoboran-Zwischenstufen 6a und 6b nach (48) entstehen, wobei das Cl-Atom wandert.



Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches weist Dichlormethylsilyl-N-methyl-phenylchlorboran 6a und Trimethylsilyl-N-methyl-phenylchlorboran 6b in annähernd äquimolaren Mengen eindeutig nach. Die Verbindungen ließen sich destillativ nicht voneinander trennen^{x)}. 6a und 6b sind von erstaunlicher Stabilität, da sie unzersetzt destillierbar sind. Die Borazinbildung scheint hingegen die Folge ihrer langsamen Zersetzung zu sein^{xx)}.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum erhält man für 6b, das mit 6a verunreinigt ist, ein relativ breites Signal bei -40,8 ppm. Dieser Wert liegt in einem für Silylaminoborane akzeptablen Bereich⁶⁴⁾. Als Folge des induktiven Effekts der Chloratome wäre eine größere Tieffeldverschiebung denkbar.

x) Möglicherweise hilft die Verwendung einer Drehbandkolonne zur Bewältigung dieses Problems, da eine Anreicherung von 6b erreicht werden konnte.

xx) Das Borazin kann sich auch als Folgereaktion von 6a und 6b mit unverbrauchtem PhBCl_2 über Diborylamin-Zwischenstufen bilden.

Die $\delta^1\text{H}$ -Werte der CH_3N -Protonen von 6a ($\delta^1\text{H}$ -3,0 ppm) sind deutlich zu tieferem Felde im Vergleich zu Disilazanen, die über die gleiche Zahl von Cl-Atomen verfügen, verschoben (z.B. $\text{Cl}_2\text{MeSi-NMe-SiMe}_2\text{Cl}$ $\delta^1\text{H}$ -2,73 ppm). Dies führen wir auf eine weitaus stärkere Beanspruchung des freien N-Elektronenpaares in der BN-Bindung im Vergleich zur SiN-Bindung zurück.

Variiert man die Zahl der Chloratome in den Silylaminoboranen, so sollte ein weiterer Einblick in die Bindungsverhältnisse von Silylaminoboranen erhalten werden. Als Reaktionspartner von Bis(amino)boranen gemäß (4Ob) sind sie zwar grundsätzlich geeignet. Jedoch kommt diesem Verfahren für die Darstellung von Monosilaborazinen noch keine Bedeutung zu.

1.3 Monosilaborazine und Disilaborazine aus Cyclosilazanen

1.3.1 Reaktion von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethylcyclotetrasilazan mit Phenylbordichlorid

Schon früher wurde gezeigt, daß die SiN-Bindung in Cyclosilazanen von Diorganylborhalogeniden und Organylbordihalogeniden geöffnet wird.⁵⁴⁾ Die Stöchiometrie war dabei so gewählt, daß entweder nach (49) bzw. (50) unter Ketten- oder Borazinbildung teilweiser bzw. vollständiger Abbau des SiN-Gerüsts erfolgt⁵⁵⁾.



R = Propyl



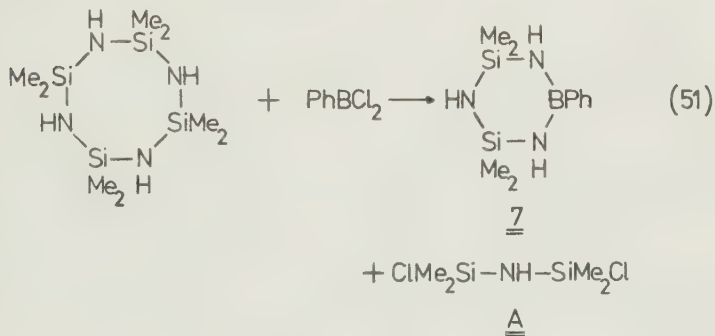
R = Cl, Ph

Octamethylcyclotetrasilazan reagiert mit Phenylbordichlorid im Molverhältnis 1:1, in stark exothermer Reaktion, wobei sich NH_4Cl bildete. Aus dem mit Pentan abtrennbaren Produktgemisch ließ sich neben unverbrauchtem Cyclotetrasilazan und 1,3-Dichlortetramethyldisilazan kein weiteres Reaktionsprodukt isolieren oder identifizieren, insbesondere kein Dimethyldichlorsilan oder B,B',B''-Triphenylborazin, das gemäß



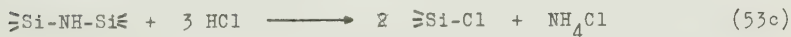
hätte entstehen können.

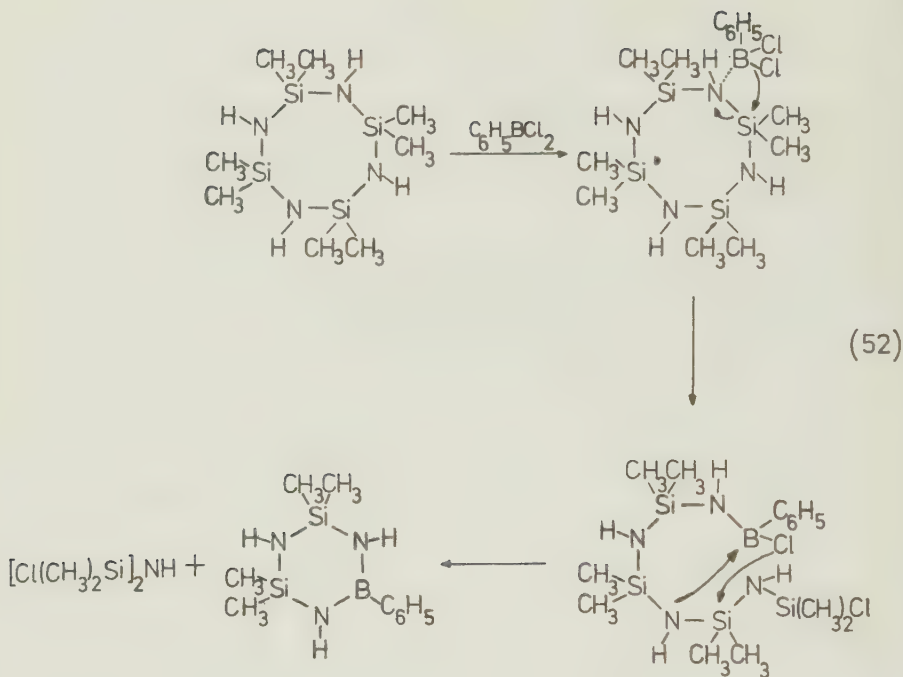
Führt man dieselbe Reaktion in siedendem Pentan durch, so bildet sich ebenfalls wieder NH_4Cl und zwar 13,7 % (bezogen auf den N-Gehalt des Cyclosilazans). Neben einem nicht flüchtigen Rückstand ließen sich zwei Produkte in etwa gleicher molarer Menge isolieren: 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisilazan A und das Disilaborazin 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenyl-6-bora-2,4-disila-1,3,5-triazacyclohexan 7. Die Gleichung (51) beschreibt formal die Bildung dieser Produkte.



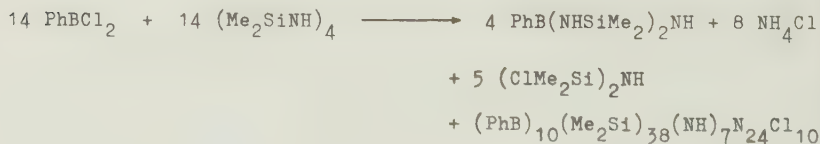
Im Zuge der Reaktion erfolgt also eine Ringverengung. Diese könnte etwa im Sinne von (52) stattfinden (s.S.49).

Da aber schon bei Beginn der Reaktion NH_4Cl entsteht, muß neben der Si-N-Spaltung unter Substitution entsprechend (53a)¹⁶⁾ und (53b)⁵⁶⁾ Chlorwasserstoff entstehen, von dem 3 Mol zur Bildung von 1 Mol NH_4Cl durch SiN-Spaltung abgefangen werden (53c).⁵⁷⁾





Die Stoffbilanz der Umsetzung beschreibt Gleichung (54) mit hinreichender Genauigkeit (vgl. Versuchsteil).



Zumindest zu Beginn der Umsetzung nach (54) ist eine Reaktion gemäß (53a) begünstigt. Je Mol gebildetes NH_4Cl müssen

danach drei BN-Bindungen durch Substitution sowie zwei SiCl-Gruppen entstehen. Die zu 7 führenden Reaktionsschritte sind im Detail noch unbekannt. Es kann sich sicher über die Reaktionen (53a) und (53b) bilden. Aber auch eine einfache SiN-Spaltung etwa im Sinne von (52) würde die Ringverengung erklären.

Die Stoffbilanz beschränkt diesen "direkten" Wege auf 17,6 %, denn die NH_4Cl -Ausbeute fordert, daß die Substitutionsreaktionen (53a) und (53c) überwiegen. Da die Ausbeute an 7 29,6 % beträgt, müssen 12 % 7 das Folgeprodukt der Umsetzungen nach (53a) sein. 1,3-Dichlortetramethylidisilazan entstand zu 34,8 % (Erläuterung zu den %-Angaben im Versuchsteil).

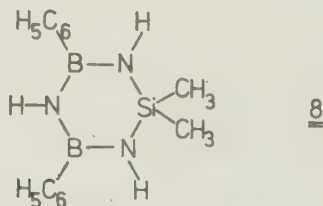
Für den nicht flüchtigen Rückstand ergibt sich aus der Stoffbilanz ein C:H:N-Verhältnis 13,6:28,5:2,8. Das analytische Ergebnis liefert mit 15,1:26,4:2,8 befriedigende Werte. Das Protonenresonanzspektrum des polymeren Rückstandes weist das für Phenylprotonen charakteristische Resonanzsignal und mehrere, von Si-Methylgruppen herrührende, Resonanzsignale geringer unterschiedlicher chem. Verschiebung auf.

Bessere Ausbeuten an dem Disilaborazin 7 sollten durch Unterdrückung der HCl-Abspaltungsreaktion zu erzielen sein. Die Einführung von Methylgruppen am Stickstoff des Cyclosilazans könnte dies ermöglichen. Nonamethylcyclotrisilazan erfüllte unter den gewählten Bedingungen die Erwartung nicht, denn es reagierte mit Phenylbordichlorid bevorzugt zum Borazinsystem ab.⁵⁵⁾

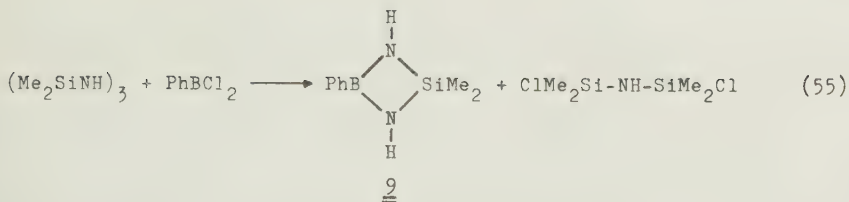
1.3.2 Reaktion von 2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazan mit Phenylbordichlorid

Wie Octamethylcyclotetrasilazan reagiert auch Hexamethylcyclotrisilazan mit Phenylbordichlorid ohne Lösungsmittel in stark exothermer Reaktion. Das trübe Gemisch löste sich weitgehend in Pentan. Aus der Lösung kristallisierte langsam B,B',B"-Triphenylborazin aus. Bei der fraktionierten Destillation des Filtrats fiel 1,3-Dichlortetramethyldisilazan an, ausserdem ein nicht flüchtiger Rückstand.

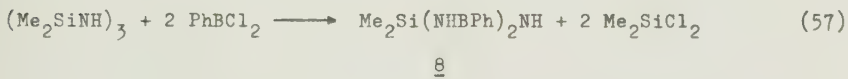
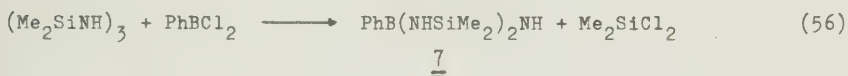
Führt man die Umsetzung unter schonenderen Bedingungen und im Sinne des Verdünnungsprinzips in Benzollösung aus, so entsteht neben nicht quantitativ bestimmten Chlorwasserstoff wieder 1,3-Dichlortetramethyldisilazan. Darüber hinaus ließ sich das Silaborazin 7 in 26 proz. und das 4,6-Diphenyl-2,2-dimethyl-4,6-dibora-2-sila-1,3,5-triazacyclohexan ("Monosilaborazin")8 in 29 proz. Ausbeute gewinnen.



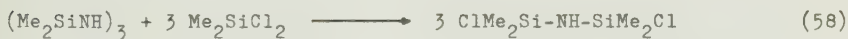
Eine Ringverengung zum Diazasilaboretidin⁵⁸⁾ gemäß (55) unterbleibt.



Ebenso ließ sich kein Dimethyldichlorsilan nachweisen, das bei der Bildung von 7 und 8 durch direkten Ersatz der Me_2Si -Gruppe durch die PhB-Gruppierung nach (56) und (57) entstehen sollte.

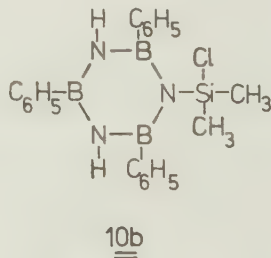
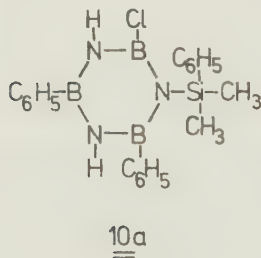


Me_2SiCl_2 könnte natürlich auch durch Reaktion von PhBCl_2 mit 7 und 8 gebildet werden, wie dies weiter unten für 8 gezeigt wird. Es tritt jedoch bei der hier betrachteten Reaktion nicht auf. Mutmaßlich reagiert es mit Cyclotrisilazan zum 1,3-Dichlordisilazan ab. Diese Reaktion dient bekanntlich zur präparativen Darstellung von Disilazanen (Gl.(58))⁵⁹⁾.



Die erzielte Disilazanausbeute (47 %) steht in guter Übereinstimmung mit der Ausbeute an 7 und 8. Allerdings ließen sich die unter HCl-Abspaltung entstehenden Produkte nicht fassen und weiter charakterisieren. Diese dürften sich vor allem im nichtflüchtigen Rückstand angereichert haben.

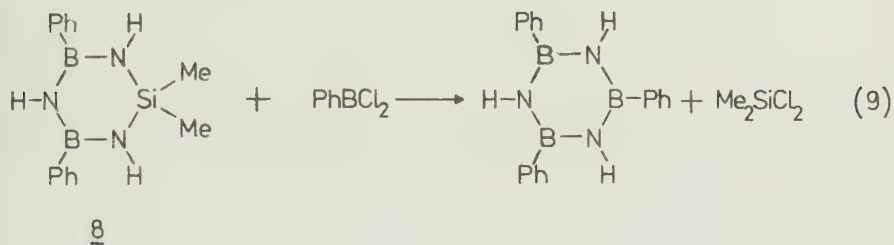
Falls der schrittweisen Substitution nach (56) und (57) Realität zukommt, dann müßte die Erhöhung des PhBCl_2 -Anteils im Reaktionsgemisch zu einer höheren Ausbeute an 8 und entsprechend (50) bevorzugt zum Borazin⁵⁵⁾ führen. Dies ist tatsächlich der Fall. Beim Verhältnis Cyclotrisilazan zu Phenylbördichlorid (1:2) entsteht, bereits bei Raumtemperatur nur mehr das Silaborazin 8 neben B,B',B''-Triphenylborazin. Rund 50 % des Bors verblieben bei dieser Reaktion in einem nicht ohne Zersetzung destillierbaren Rückstand. Dieser besteht wahrscheinlich zum größten Teil aus dem Borazinderivat 10a bzw. 10b. Als Beleg für diese Formulierungen gilt ausser der Analyse, der ^1H -, ^{11}B -NMR- und massenspektroskopische Befund.



10a könnte sich im Zuge einer Substitutionsreaktion am Stickstoff und 10b als Folge eines Chlor-Phenylgruppenaustausches entstanden sein. Argumente, die für die eine oder andere Formulierung sprechen, werden weiter unten diskutiert.

Der stufenweise Austausch der Methyl-Si- durch die Phenyl-B-Gruppe ließ sich durch die Umsetzung von 8 mit Phenylbördichlorid gemäß (59) zeigen. Sie führt quantitativ zu

B,B',B''-Triphenylborazin.



1.3.3 Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen

Die in Nadeln kristallisierenden Silaborazine 7 und 8 zeichnen sich durch süßlich-aminartigen Geruch und relativ große Stabilität an der Luft aus. Sie lösen sich sehr gut in Methylenchlorid, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Im Vakuum sind sie ohne Zersetzung destillierbar.

Die vorgeschlagenen Strukturen werden durch die ^1H -, ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanz-, IR - und Massenspektren, sowie durch Molekulargewichtsbestimmung bestätigt. In Tab.6 sind die Kernresonanzdaten zusammengestellt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von 7 und 8 fällt auf, daß das Resonanzsignal der SiCH_3 -Gruppe im Vergleich zu den Cyclosilazanen um 0,1 ppm zu tieferem Felde verschoben ist. Diese verminderte Abschirmung der SiCH_3 -Protonen wird durch die Anwesenheit der Boratome verursacht, die die $\text{SiN}(\text{dp})\pi$ -Rückbindung durch die "konkurrierende" $\text{BN}(\text{pp})\pi$ -Bindung schwächen. Dies hat eine Minderung der Elektronendichte am Silizium und

dadurch auch an den CH_3Si -Protonen zur Folge, die sich durch die Verschiebung nach kleineren Feldstärken manifestiert. Diese Konkurrenz des Siliziums und des Bors um das freie N-Elektronenpaar legt auch ein Vergleich der ^{11}B -Verschiebung alkylierter Bis(amino)borane (z.B. $\delta^{11}\text{B}$ in $\text{PhB}(\text{NHMe})_2$ -31,4 ppm) mit Silylaminoboranen ($\delta^{11}\text{B}$ in $\text{PhB}(\text{NMeSiMe}_3)_2$ -39,5 ppm) nahe.⁶¹⁾

Tab.6: ^1H -, ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanzdaten von 7, 8 und Vergleichsverbindungen in CH_2Cl_2

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (ppm) ^{a)}	Flächenver- hältnis gef. ber.	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm) ^{b)}	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm) ^{c)}
$\text{PhB}(\text{NHSiMe}_2)_2\text{NH}$ <u>7</u>	-0,166 SiMe_2 -7,39 BPh	12,0 12 4,8 5	-33,5	+310
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHBPh})_2\text{NH}$ <u>8</u>	-0,166 SiMe_2 -7,33 BPh	6,1 6 10,0 10	-33,1	+292
$(\text{PhBNH})_3$ ^{d)}			-33,8	+268
$(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$ ^{d)}	-0,07 SiMe_2			+344
$(\text{Me}_2\text{SiNH})_4$ ^{d)}	-0,07 SiMe_2			+332
$\text{PhB}(\text{NHMe})_2$			-31,4	

a) Standard iTMS; b) Standard extern $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$;

c) Standard extern, wässr. NaNO_3 -Lösung

d) authentische Proben

Der Vergleich der IR-Spektren der Heteroborazine 7 und 8 mit dem IR-Spektrum von B,B',B"-Triphenylborazin⁴⁷⁾ und Hexamethylcyclotrisilazan⁶²⁾ zeigt für 7 ein bandenreicheres Spektrum im Vergleich auch zu 8. Dies dürfte symmetriebedingt sein.

Bei ebener Ringstruktur können 7 und 8 C_{2v} -Symmetrie besitzen. Bei der Zuordnung der Absorptionsbanden von 7 und 8 erwiesen sich die in der Literatur bereits eingehend diskutierten Schwingungsspektren von B-Triphenylborazin und Hexamethylcyclotrisilazan als sehr nützlich^{47,62)}. Für 7 und 8 ließen sich so die als lagekonstant geltenden Absorptionen der C_6H_5 - und CH_3Si -Gruppen zuordnen: die CH-Valenzschwingungen bei $3010 - 3070\text{ cm}^{-1}$, die in mehrere Banden aufgespalten sind (diese Aufspaltung wird des öfteren ohne erkennbaren Zusammenhang mit der Struktur gefunden⁶³⁾), die Gerüstschwingungen der Phenylgruppen um $1598, 1570, 1500$ - und 1435 cm^{-1} , die ν_{CH} -Schwingungen bei 765 cm^{-1} ebenso wie die CH-Valenzschwingungen bei 2900 cm^{-1} und die inneren Schwingungen der Methylgruppen bei $1400, 1250$ und 860 cm^{-1} . Die Lage von ν_{NH} von 7 und 8 zeigt keine Besonderheit: sie liegt für 8 (ν_{NH} 3440 und 3418 cm^{-1}) in dem für Borazine typischen Absorptionsbereich⁴⁷⁾ (z.B. ν_{NH} in $(PhBNH)_3$ 3423 cm^{-1}) und liegt und für 7 (ν_{NH} 3400 cm^{-1})^{x)} bei etwas kleinerer Wellenzahl, nahezu übereinstimmend mit der des Cyclosilazans (ν_{NH} in $(Me_2SiNH)_3$ 3405 cm^{-1})⁶²⁾. Eine eindeutige Zuordnung der NH-Deformations- ebenso wie der SiN-Valenzschwingungen scheint nicht möglich. Die Lage der BN-"Hauptbande" bei 1450 cm^{-1} (8) bzw.

^{x)} ν_{NH} von 7 ist in CS_2 -Lösung überraschenderweise nicht aufgespalten; die Aufspaltung findet sich lediglich bei der Aufnahme des Spektrums in KBr (vgl. Tab. 7).

Tab. 7: IR-Spektren von $\text{PhB}(\text{NHSiMe}_2)_2$ 7
 und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHBPh})_2$ 8 ^{a)}

<u>7</u> cm ⁻¹	<u>8</u> cm ⁻¹	Zuordnung
3415 st	3430 st 3440 s ^{b)}	] ν_{NH}
3405 mst 3400 s ^{b)}	3410 st 3418 s ^{b)}	
3370 mst	3400 st	
3020 s	3010 mst	] $\nu_{\text{=CH}}$
3040 s	3050 mst	
3070 s	3070 mst	
2950 st	2950 mst	$\nu_{\text{as}}-\text{CH}_3$
2890 ss	2895 ss	$\nu_{\text{s}}-\text{CH}_3$
1960 ss	1970/1950 ss	δ -CH "Benzolfinger"
1890 ss	1900/1885 ss	
1820 ss	1830/1810 ss	
1750 ss	1765/1725 ss	
1595 m	1598 st	] $\nu_{\text{C=C}}$ Gerüst
1570 ss	1570 ss	
1495 m	1500 st	
1390 sst(br)	1450 sst(br)	$\nu_{\text{as}} \text{BN}_2$
1435 sst	1435 sst	B-Phenyl
1400 st(Sch)	1405(Sch)	$\delta_{\text{as}}-\text{CH}_3$
1245 m 1260 m	1250 mst	$\delta_{\text{s}}-\text{CH}_3$
935 st		?
885 st	860 sst	$\nu_{\text{as}} \text{Si}_2\text{N}$
785 st	788 st	$\nu_{\text{as}} \text{Si-C}$
765 st(Sch)	765 st	$\gamma_{\text{=CH}}$
700 sst	705, 698 sst	BN "out of plane"
	685 sst	

a) eingebettet in KBr

b) gelöst in CS_2

1390 cm^{-1} (7) läßt den Schluß zu, daß sich die BN-Bindungsverhältnisse in 7 und 8 hinreichend voneinander unterscheiden. Sie findet sich im B-Triphenylborazin bei 1472 cm^{-1} ⁴⁷). Somit sind die Verhältnisse in 8 und Triphenylborazin recht ähnlich, und wir nehmen daher an, daß in 8 ein weitgehend planares Ringgerüst vorliegt. Die langwellige Verschiebung der BN-Bande in 7 legt eine Verminderung der BN-Bindungsordnung nahe. Dies bedeutet, daß die freien Elektronenpaare des Stickstoffs nicht mehr in gleichem Maße wie beim Borazin delokalisiert werden, was u. a. bei einem nicht-planaren Heterocyclus der Fall wäre. Bandenlage, Intensität und Zuordnung von wichtigen Gruppenfrequenzen sind in Tab.7 aufgeführt.

Obschon in 7 und 8 zwei Arten von N-Atomen vorliegen, die zu zwei ^{14}N -NMR-Signalen Anlaß geben sollten, vereiteln die großen Linienbreiten ihre getrennte Beobachtung. Betrachtet man das ^{14}N -Kernresonanzspektrum von 7, so ist erwartungsgemäß festzustellen, daß im Vergleich zum Hexamethylcyclotrisilazan ($\delta^{14}\text{N} +344\text{ ppm}$) die Abschirmung an den N-Atomen (als Folge der BN-Rückbindung) gemindert wird ($\Delta^{14}\text{N} -34\text{ ppm}$) ⁶⁴). Gleiches gilt auch für 8, dessen ^{14}N -Verschiebung bei noch tieferem Felde liegt ($\Delta^{14}\text{N} -52\text{ ppm}$). Hierfür zeichnen die beiden B-Atome verantwortlich. ⁶⁵

Im Vergleich zu Borazinen, in welchen den 6π -Elektronen der N-Atome drei B-Atome gegenüber stehen, wäre in 8 deren Delokalisierung auf nur zwei Boratome beschränkt, womit

eine verstärkte Abschirmung an den Boratomen einhergehen sollte. Da dies aber nicht der Fall ist, nehmen wir, wie wir später noch eingehender diskutieren werden, nicht nur eine Schwächung der BN-Bindung durch die $\text{SiN}(\text{pd})\pi$ -Bindung an, sondern insbesondere eine nicht planare Anordnung der Ringatome, die so eine verminderte $(\text{pp})\pi$ -Bindung zur Folge haben müßte.

Der nicht destillierbare Rückstand, der bei der Reaktion von $(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$ mit PhBCl_2 anfällt (Molverh. 1:2), muß auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten im wesentlichen aus 10a bzw. 10b bestehen. Das Massenspektrum weist für den Rückstand neben höhermolekularen Bestandteilen den Molekülpeak $M^+ (m/e \ 401)$ (bez. auf ^{11}B und ^{35}Cl) mit einem für 3 Boratome, 1 Chlor- und 1 Siliziumatom charakteristischen Isotopenmuster auf. Den intensivsten Peak liefert das Fragmentation $(M-\text{CH}_3)^+$ bei $m/e = 386$. Zuvunsten der Struktur 10a spricht die Abspaltung von HCl aus dem $(M-\text{CH}_3)^+$ Ion, die durch ein Übergangssignal charakterisiert ist ($m^* 317,0$; Übergang $386 \rightarrow 350 + 36$). Ebenso tritt mit großer Intensität das, ebenfalls durch HCl -Abspaltung gebildete, $(M-\text{HCl})^{++}$ Ion auf. Eine Eliminierung von HCl aus der $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe von Chlormethylsilanen wurde noch nicht beobachtet (HCl -Abspaltung tritt dagegen bei $\text{ClMe}_2\text{Si-NH-SiMe}_3$ auf) ⁴⁰. Die benachbarte Stellung von Chlor- und Wasserstoff in 10a macht die Eliminierung von HCl wahrscheinlich. Die Unterscheidung zwischen den Isomeren 10a oder 10b ist aufgrund des Protonenresonanzspektrums ebenfalls

Tab. 8 : Massenspektroskopische Daten von $\text{PhB}(\text{NHSiMe}_2)_2\text{NH}$ 7,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHBPh})_2\text{NH}$ 8 und dem Borazinderivat 10a bzw. 10b.

Verbin- dung	m/e ^{a)}	Ion	rel.Inten- sität 70 eV	Übergangs- signale beob. ber.	Übergang
<u>7</u>	109,5	$(\text{M}-2\text{CH}_3)^{++}$	14,6		
	117	$(\text{M}-\text{CH}_3)^{++}$	4,4		
	201	$(218-\text{NH}_3)^+$	2,2		
	217	$(\text{M}-\text{CH}_3-\text{NH}_3)^+$	19,1	201,0 201,2	$234^+ \longrightarrow$ $217^+ + 17$
	218	$(\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_4)^+$	5,6		
	234	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$	100		
	249	M^+	0,6		
<u>8</u>	124,5	$(\text{M}-2\text{CH}_3)^{++}$	3,8		
	132	$(\text{M}-\text{CH}_3)^{++}$	11,9		
	231	$(248-\text{NH}_3)^+$	0,3	231 231,1	$264^+ \longrightarrow$ $247^+ + 17$
	247	$(\text{M}-\text{CH}_3-\text{NH}_3)^+$	8,1		
	248	$(\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_4)^+$	3,1		
	264	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$	100	250 249,8	$279^+ \longrightarrow$ $264^+ + 15$
	279	M^+	4,7		
<u>10a</u> bzw. <u>10b</u>	175	$(\text{M}-\text{HCl})^{++}$	52,7		
	308	$((\text{PhBNH})_3-\text{H})^+$	69,8	317 317,0	$386^+ \longrightarrow$ $350^+ + 36$
	350	$(386-\text{HCl})^+$	61,5		
	386	$(\text{M}-\text{CH}_3)$	100	372 371,8	$401^+ \longrightarrow$ $386^+ + 15$
	401	M^+	43,2		

a) m/e bezogen auf ^{11}B , ^{28}Si und ^{35}Cl

zugunsten von 10a zu beantworten. Es liegen nämlich sehr gut abgeschirmte SiCH_3 -Protonen ($-0,065$ ppm/iTMS) vor, die sich nur schlecht mit der Anwesenheit des stark elektronenziehenden Cl-Atoms in 10b vereinbaren lassen. Das ^{11}B -Kernresonanzspektrum der Verbindung zeigt ein relativ breites Resonanzsignal bei $-36,8$ ppm, wie es für unsymmetrisch substituierte Borazine zu erwarten ist.

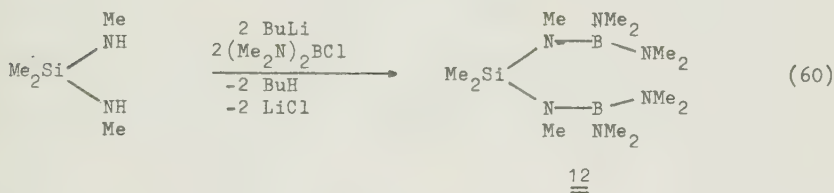
Die Massenspektren von 7 und 8 bestätigen die angegebene Molekülstruktur. Für beide Verbindungen entspricht das stärkste Signal dem Fragmention $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$, in dem für die entsprechende Zahl Boratome in 7 und 8 charakteristischen Isotopenmuster. Auch für Hexamethylcyclotrisilazan wird bei M-15 das intensivste Signal gefunden, wie überhaupt die Massenspektren von 7 und 8 in Übereinstimmung mit der Fragmentierung des Hexamethylcyclotrisilazans stehen⁴⁰⁾. So wurde in den Spektren von 7 und 8 der Verlust von 16 und 17 Masseneinheiten aus dem $(\text{M}-15)^+$ -Ion und das Auftreten mehrfach geladener Ionen in Analogie zum Zerfall des $(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$ festgestellt. Der Verlust des CH_3 -Radikals aus M^+ bei 7 und von 17 Masseneinheiten aus $(\text{M}-\text{CH}_3)$ bei 7 und 8 wird von einem entsprechenden Übergangssignal begleitet. Der Verlust von 16 Masseneinheiten geht vermutlich auf Methanabspaltung zurück. Die ungewöhnlichere Abtrennung von 17 Masseneinheiten aus dem (M-15)-Ion läßt sich wohl nur durch Verlust von NH_3 erklären. Diese Auslegung wird auch für Cyclosilazane diskutiert⁴⁰⁾. Das Auftreten doppelt geladener Ionen wird

bei Cyclosilazanen und anderen Si-Verbindungen vom Vorhandensein mehrerer Si-Atome abhängig gemacht⁶⁶⁾. Um so überraschender war es, daß nicht nur im Spektrum von 7, sondern auch in dem von 8 doppelt geladene Ionen mit beachtlicher Intensität auftraten. Da in 8 nur eine Si-Gruppierung vorhanden ist, muß die Stabilisierung des doppelt geladenen Ions in einer anderen Ursache, als in der Zahl der Si-Atome gesucht werden^{x)}. Möglicherweise läßt sich die Existenz zweifach geladener Ionen durch eine "besondere" Stabilisierung des Ringgerüstes deuten, da doppelt geladene Teilchen im allgemeinen charakteristisch für π -Elektronensysteme bzw. für N-haltige "aromatische" Verbindungen sind.⁶⁷⁾ Zu bemerken ist auch, daß in 7 und 8 eine bei B-Triphenylborazin beobachtete Abspaltung einer Phenylgruppe nicht festzustellen ist. Tab. 8 gibt einen Überblick über die massenspektroskopischen Befunde.

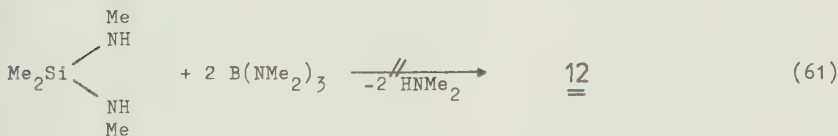
^{x)} Allerdings sind bei Borazinen zweifach geladene Teilchen mit der Struktur des Ringgerüstes ebenfalls bekannt¹²⁵⁾.

die Reaktionsfolge (59b und c) beschrieben, d.h. eine unter Aminabspaltung verlaufende Kondensation zwischen Aminoborane.⁴²⁾

Die in 11 erkennbare BN-Kette erfährt eine Stabilisierung durch das Triazaboradekalingerüst. Normalerweise neigen BN-Ketten dieser Länge zur Borazinbildung. Eine andere Verbindung, die den Ringschluß zu einem Monosilaborazin ermöglicht, ist gemäß (60) in Analogie zum Reaktionsschritt (59a) darstellbar, wobei 12 in 43 proz. Ausbeute anfiel.⁶⁸⁾



Die Umsetzung nach (60) erfordert streng einzuhaltende Reaktionsbedingungen. So wird in Petroläther statt Toluol und bei der Metallierung bei 0°C statt -70°C kein 12 erhalten. Erfolglos blieben auch Versuche, 12 durch Kondensation des Bis(methylamino)dimethylsilans mit Tris(dimethylamino)boran entsprechend (61) zu erhalten.

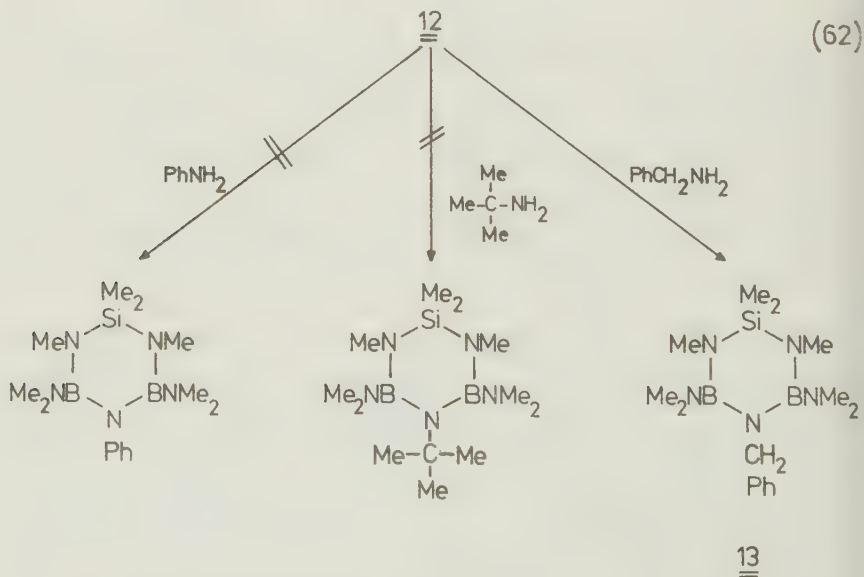


Nur 35 % des eingesetzten $B[N(CH_3)_2]_3$ reagieren beim Erhitzen unter Rückfluß in Benzol zu nicht identifizierten Produkten. Ebenso wenig entstand 12 bei der Durchführung dieser Reaktion ohne Lösungsmittel.

1.4.2 Synthese von Monosilaborazinen

1.4.2.1 Kondensation von Bis[bis(dimethylamino)borylmethylamino]-dimethylsilan mit primären Aminen

Entsprechend der Reaktion (59b) sollte 12 mit einem primären Amin unter Ringschluß zum Silaborazin kondensieren (vgl. Schema (62)).^{x)}

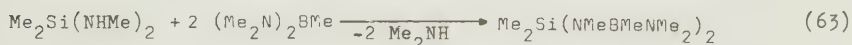


^{x)} Die Reaktion wurde durch Auffangen des freigesetzten Dimethylamins verfolgt.

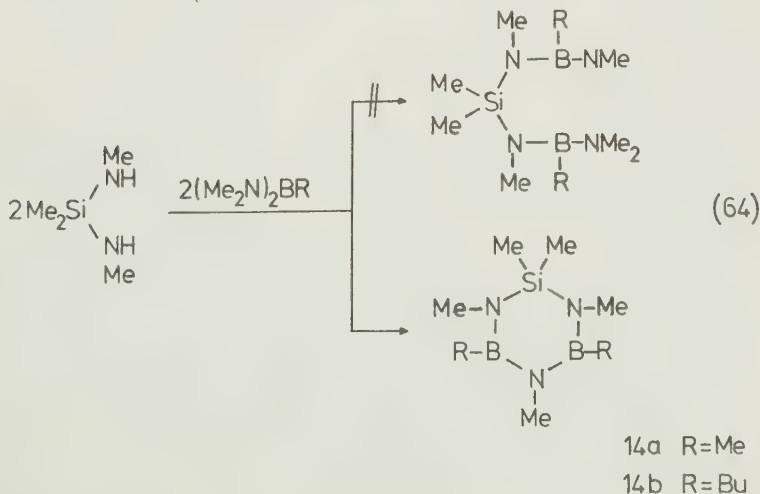
Von den aufgeführten Reaktionen führte lediglich die Transaminierung mit Benzylamin in mäßiger Ausbeute zu 13.

1.4.2.2 Umanimierung und Kondensation von Bis(amino)silanen mit Bis(amino)boranen

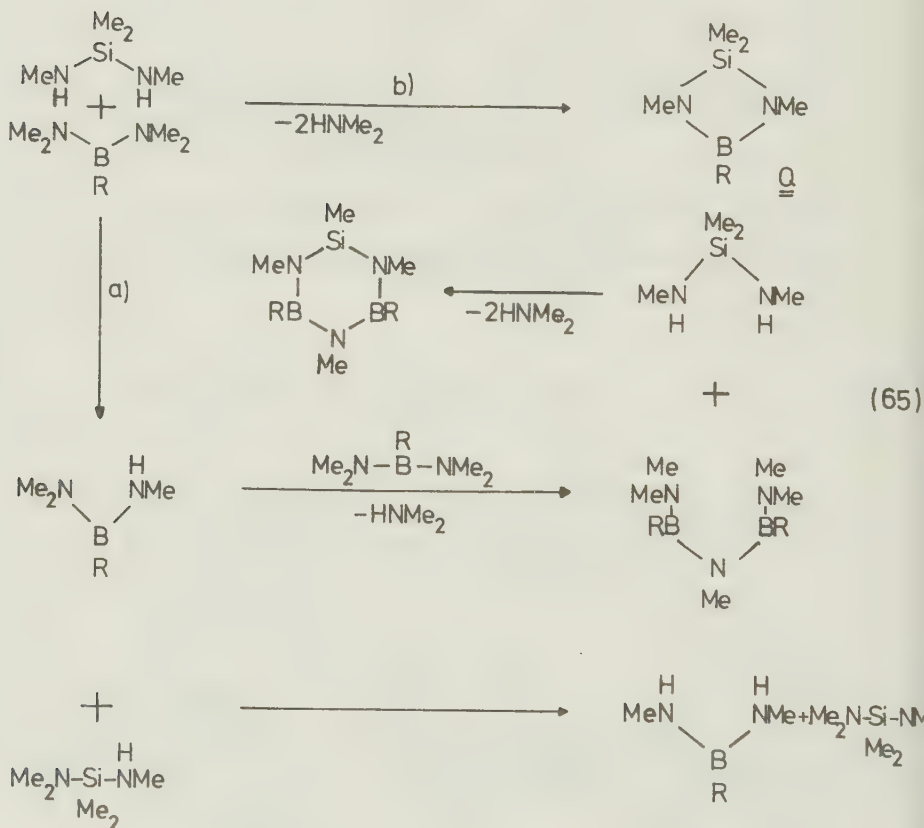
Das Ausbleiben der Kondensation nach (61) ist möglicherweise auf zu geringe Reaktionsfähigkeit des Tris(dimethylamino)-borans zurückzuführen. Daher setzten wir gemäß (63) das reaktionsfreudigere Bis(dimethylamino)methylboran ein. Der Ersatz einer Me_2N -Gruppe in $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ durch Me erhöht die Acidität des Systems und erleichtert durch sterische Entlastung den nukleophilen Angriff am B-Atom.⁶⁹⁾



Die Komponenten traten bei ca. 140°C Ölbadtemperatur in Reaktion (bei niedrigeren Temperaturen findet praktisch keine Um-



setzung statt). Es entstand aber nicht das erwartete $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMeBMeNMe}_2)_2$, sondern unter sofortiger Bildung das Silaborazin 14a entsprechend (64). Die Produkte der Reaktion (64) könnten sich entsprechend dem Reaktionsschema (65) bilden^{x)}.



^{x)} $\text{BuB}(\text{NMe}_2)_2$ reagiert ebenfalls nach (64) zu 14b. Neben den Silaborazinen entstanden Me_2NH , $\text{MeB}(\text{NHMe})_2$ und $\text{Me}_2\text{NBBuNHMe}$. Weitere Zwischenprodukte konnten weder nachgewiesen noch isoliert werden. Da kein primäres Amin bei der Reaktion auftrat, ist der Ring-schluß nach (62) auszuschließen.

Tab. 9 : Massenspektroskopische Daten der Silaborazine

$\text{Me}_2\text{Si}[\text{NMeB}(\text{NMe}_2)]_2 \text{NCH}_2\text{Ph}$ 13, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMeBma})_2\text{NMe}$ 14a
und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMeBBu})_2\text{NMe}$ 14b

Verbindung	m/e ^{a)}	Ion	rel.Inten- sität 70 eV	Übergangs- signale beob. ber.	Übergang
<u>13</u>	44	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$	22,9	246,7 247,1	$331^+ \rightarrow 286^+ + 45$
	91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$	19,4		
	143	$(\text{M}-\text{Me}_2\text{N})^{++}$	4,6		
	242	$(286-(\text{CH}_3)_2\text{N})^+$	18,4	256,8 257,0	$286^+ \rightarrow 271^+ + 15$
	271	$(286-\text{CH}_3)^+$	42,4		
	285	$(286-\text{H})^+$	100		
	286	$(\text{M}-(\text{CH}_3)_2\text{NH})^+$	97,1	284,0 284,4	$286^+ \rightarrow 285^+ + 1$
	316	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$	4,2		
	331	M^+	22,7		
<u>14a</u>	127	$(\text{Me}-\text{B} \begin{array}{c} \text{NMe} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiMe} \end{array})^+$	19		
	182	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$	100		
	197	M^+	14		
<u>14b</u>	182	$(224-\text{C}_3\text{H}_6)^+$	38,0		
	197	$(239-\text{C}_3\text{H}_6)^+$	69,3		
	210	$(239-\text{C}_2\text{H}_5)^+$	31,2		
	224	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$	100		
		$(239-\text{CH}_3)^+$			
		$(266-\text{C}_3\text{H}_6)^+$			
	239	$(\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6)^+$	52,2	203,5 203,3	$281^+ \rightarrow 239^+ + 42$
	252	$(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5)^+$	10,7		
	266	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$	66,8		
	281	M^+	30,7		

a) m/e bezogen auf ^{11}B und ^{29}Si

Die in Schema (65) angenommenen Zwischenprodukte erfahren eine Stütze durch die Isolierung des im ersten Reaktionsschritt (65a) durch Ligandenaustausch entstehenden $\text{Me}_2\text{NBBuNHMe}$. Die weiteren Reaktionsschritte stehen dann in Übereinstimmung mit der bereits bekannten Reaktionsfolge nach (59). Für den Ligandenaustausch spricht ferner, daß das im Falle von $\text{R} = \text{Me}$ isolierte Produktgemisch ein ^{11}B -Resonanzsignal bei ($\delta^{11}\text{B} - 31,6 \text{ ppm}$) liefert, das die Verbindung $(\text{MeHN})_2\text{BMe}$ anzeigt^{x)}.

Für die Kondensation von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$ mit $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ zum Diazasilaboretidin Q nach (65b) ergaben sich keine Hinweise (vgl. Disk. der Massenspektren).

Nach Reaktion (64) sind praktisch im "Eintopfverfahren" mit befriedigender Ausbeute (ca. 40 %) Monosilaborazine synthetisierbar. Da Diaminoverbindungen des Typs $\text{El}(\text{NHR})_2$ auch von anderen Elementen z.B. vom Phosphor und Schwefel bekannt sind, sollte diese Methode einen Zugang zu weiteren Heteroborazinen eröffnen.

1.4.3 Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen

Von den relativ hydrolysestabilen Verbindungen 12, 13, 14a und 14b sind 12 und 13 bei Raumtemperatur kristallin (Schmp. 45°C bzw. 31°C), die anderen farblose Flüssigkeiten. Allen

x) Vergleichswerte: $\delta^{11}\text{B}$ $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2 \sim 33,5 \text{ ppm}$, $\delta^{11}\text{B}$ $\text{MeB}(\text{NHMe})_2 - 31,7 \text{ ppm}$;

ist der aminartige Geruch gemeinsam. Sie sind sehr gut löslich im Methylenchlorid, aliphatisch und aromatisch. Kohlenwasserstoffen.

Die Strukturen wurden durch ^1H -, ^{11}B - und bei 14a auch durch ^{14}N -Kernresonanzspektren sowie durch Massenspektren belegt.

Die Hochfeldverschiebung der CH_3Si -Protonen um 0,2 ppm im ^1H -NMR-Spektrum von 13 im Vergleich zu den anderen Silaborazinen, kann aufgrund der σ -Bindungseffekte allein nicht erklärt werden. Ursache ist wohl die exocyclische Aminogruppe an den B-Atomen, deren einsames N-Elektronenpaar durch (pp) π -Rückbindung zum B-Atom für eine Erhöhung der Elektronendichte im Ring sorgt. An dieser Delokalisierung, die eine stärkere Verdrillung der Dimethylaminogruppe ausschließt, kann sich auch das Silizium durch (dp) π -Wechselwirkung beteiligen. Dadurch wird die Elektronendichte am Silizium erhöht, und dies führt zur vermehrten Abschirmung der CH_3Si -Protonen ⁶⁰). Diese Hochfeldverschiebung kann formal auch durch die verminderte "NMR-Elektronegativität" des Bors gedeutet werden, die durch die Dimethylaminogruppe verursacht wird ⁸).

In den Silylaminoboranen ist eine (dp) π -Rückbindung des Siliziums mit den freien Elektronenpaaren des Stickstoffs als gesichert anzusehen ^{64,65}). Bei den Silaborazinen 7 und 8 (Kap. 1.3.3) wurde bereits darauf hingewiesen, daß die π -Bindung und Stereochemie für die Bindungsverhältnisse eine wesentliche Rolle spielen. Die ermittelten Daten ließen keine eindeutige Entscheidung zu, ob in den Silaborazinen eine über alle

Tab.10: ^1H , ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanzdaten von 12, der Silaborazine
13, 14a und 14b und von Vergleichsverbindungen

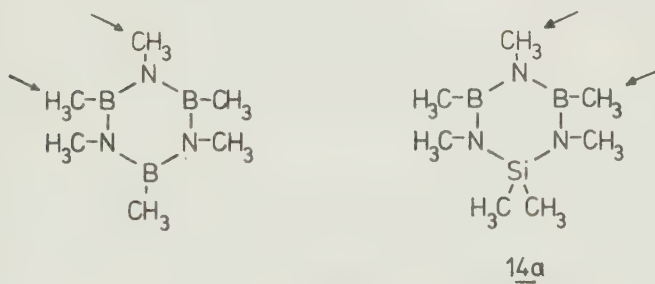
Verbindung	$\delta^1\text{H}$ a) b) (ppm)	Flächenverh. gef. ber.		$\delta^{11}\text{B}$ c) (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ d) (ppm)
$\text{Me}_2\text{Si}[\text{NMeB}(\text{NMe}_2)]_2$ <u>12</u>	-0,03 SiMe_2 -2,48 NMe -2,54 NMe_2	6,0 6,0 24,4	6 6 24	-29,5	
$\text{Me}_2\text{Si}[\text{NMeB}(\text{NMe}_2)]_2\text{NCH}_2\text{Ph}$ <u>13</u>	+0,1 SiMe_2 -2,54 NMe -2,58 NMe_2 -4,05 PhCH_2 -7,13 C_6H_5	6,0 6,1 13,4 1,8 5,0	6 6 12 2 5	-28,9	
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMeBMe})_2\text{NMe}$ <u>14a</u>	-0,1 SiMe_2 -0,33 BMe -2,56 SiNMe -2,68 B_2NMe	7,0 6,0 6,0 3,2	6 6 6 3	-37,4	+ 289
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMeBBu})_2\text{NMe}$ <u>14b</u>	-0,1 SiMe_2 -1,14 BBu -2,59 SiNMe -2,78 B_2NMe	6,0 18,5 5,9 3,0	6 18 6 3	-37,7	
$(\text{MeBNMe})_3^{\text{e})}$	-0,47 BMe -2,87 NMe			-35,8	+ 271
$(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3^{\text{e})}$	-0,04 SiMe_2 -2,43 NMe				+ 332
$(\text{Me}_2\text{NBNMe})_3^{64)}$				-28,8	
$\text{MeN}(\text{BMeNMeSiMe}_3)_2^{52)}$	-0,15 SiMe_3 -2,47 SiNMe -0,38 BMe -2,59 B_2NMe			-41,1	

a) in CH_2Cl_2 b) Standard iTMS c) Stand. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern

d) NaNO_3 in H_2O extern e) bestimmt mit einer authentischen Probe

Ringatome hinweggehende Ladungsverschiebung stattfindet, oder ob man die Ringsysteme besser durch lokalisierte π -Bindungen beschreiben sollte. Weitere Informationen sollte vor allem die Untersuchung von 14a ermöglichen.

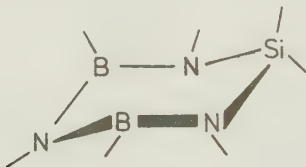
In 14a sollte sich ein Ringstrom durch Tieffeldverschiebung der CH_3 -Protonenresonanzsignale bei der NMR-Untersuchung zu erkennen geben. Die Resonanzsignale der B_2NCH_3 - und BCH_3 -Protonen sollten im Silaborazin 14a und im Hexamethylborazin dieselbe chem. Verschiebung besitzen, wenn beiden Verbindungen der gleiche "aromatische Charakter" zukäme. (vgl. Abb.). ⁶⁸⁾



Jedoch liegt das ^1H -Resonanzsignal des Hexamethylborazins um 0,19 ppm (NCH_3) bzw. 0,14 ppm (BCH_3) bei tieferem Feld im Vergleich zu $\delta^1\text{H}$ der B_2NCH_3 - bzw. BCH_3 -Protonen in 14a. Ziemlich sicher ist für die B_2NCH_3 -Protonen in 14a der positive induktive Effekt der SiMe_2 -Gruppe kaum von Bedeutung; er ist möglicherweise mit für die Hochfeldverschiebung der SiNCH_3 -Protonen in 14a verantwortlich. Zusammen mit den ^{11}B - und

^{14}N -Kernresonanzdaten und den IR-Spektren ergeben sich eindeutige Aussagen. Das ^{11}B -Kernresonanzsignal von 14a liegt bei etwas tieferem Feld ($\Delta^{11}\text{B} -1,7 \text{ ppm}$) als für Hexamethylborazin (vgl. Tab. 10).

Befriedigend läßt sich die verminderte Abschirmung der Borkerne durch die Annahme erklären, daß 14a nicht planar ist und daß die sich zwischen den beiden Boratomen befindende NCH_3 -Gruppe aus der Molekülebene abgebogen ist, wie dies etwa die folgende Abbildung zeigt.^{x)}

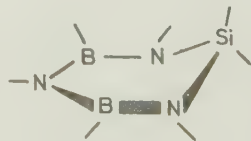


Dies führt zur Schwächung der $(\text{pp})\pi$ -Rückbindung in der B_2NCH_3 -Gruppe. Hieraus erklärt sich zwanglos die für die B_2NCH_3 -Protonen gefundene Hochfeldverschiebung.

Im Widerspruch zur verminderten Abschirmung der Borkerne in 14a steht auf den ersten Blick die Hochfeldverschiebung der BCH_3 -Protonen gegenüber jenen des Hexamethylborazins. Dieser Befund bestätigt indirekt den von Nöth und Vahrenkamp⁸⁾ für Borazine abgeschätzten "Borazol-Ringstrom", der eine entsprechende Tief-

x) Geisler⁴⁵⁾ diskutierte für Silaborazine folgende nicht planare Struktur:

Protonenspektren von 14a wiesen bei -55°C für die SiCH_3 -Protonen keine Veränderung auf. Die Kristallstrukturanalyse bewies für $(\text{ÄtBNät})_3$ eine ebene Struktur¹¹⁴⁾. In $(\text{ÄtBNät})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Forts.S.74)



feldverschiebung der Protonenresonanzsignale im Hexamethylborazin bewirkt, denn es tritt eine Hochfeldverschiebung der BCH_3 -Protonen in 14a trotz verminderter Abschirmung der Boratome im Vergleich zum Hexamethylborazin ein. Anders ausgedrückt: die chem. Verschiebung von Bor- und Stickstoffalkylgruppen repräsentieren vorwiegend die π -Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Elementen.

Die N-Atome in 14a sollten Anlaß zu zwei ^{14}N -NMR-Signalen geben. Die relativ großen Linienbreiten verhindern jedoch ihre getrennte Beobachtung ($h^{1/2}$ 930 Hz). In 14a ist das ^{14}N -Resonanzsignal im Vergleich zum Hexamethylborazin hochfeldverschoben ($\Delta^{14}\text{N} +18$ ppm). Dies stimmt mit der geringeren Delokalisierung in den Silaborazinen überein.

Zur weiteren Stütze der hier aufgezeigten Zusammenhänge vergleichen wir noch 14a mit dem Silylaminoboran $\text{MeN}(\text{MeBNMeSiMe}_3)_2$.⁶¹⁾

In Übereinstimmung mit 14a dürfte auch in diesem Silylaminoboran keine planare Anordnung der NBNSi-Atome vorliegen, da eine gravierende Tieffeldverschiebung des ^{11}B -Resonanzsignales im Vergleich zum Hexamethylborazin ($\Delta^{11}\text{B} -5,3$ ppm) vorliegt, die keinesfalls mit der $(\text{dp})\pi$ -Wechselwirkung des Siliziums mit dem Stickstoff erklärt werden kann. Die Tieffeldverschiebung gegenüber dem Silaborazin 14a beträgt 3,5 ppm. Wie bei 14a findet man eine Hochfeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale im Vergleich zu Hexamethylborazin (vgl. Tab. 10).

Die durch die MR-Befunde nahegelegte verminderte Delokalisierung der einsamen N-Elektronenpaare in 14a sollte eine geringere

(Forts. v.S.73) liegt dagegen gewelltes Hexaäthylborazin (Sesselform) vor¹¹⁵⁾. Für Cyclosilazane wurden ebene und nicht ebene Strukturen gefunden¹¹⁷⁾³²⁾⁵⁾¹¹⁸⁾.

BN-Bindungsordnung zur Folge haben. ν_{BN} müßte daher langwellig verschoben sein. Tatsächlich wird beim Vergleich von 14a ($\nu_{\text{as BN}_2}$ 1363 cm^{-1}) mit Hexamethylborazin ($\nu_{\text{as BN}_2}$ 1402 cm^{-1}) ⁴⁷⁾ eine Verschiebung der Absorptionsbande zu kleinerer Wellenzahl beobachtet ^{x)}. ¹¹⁶⁾

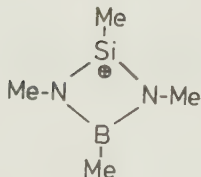
Die massenspektroskopischen Untersuchungen belegen die für 13, 14a und 14b angegebenen Strukturen (vgl. Tab. 9). Im MS-Spektrum von 13 entspricht das stärkste Signal dem Ion $(\text{M-45-1})^+$, $m/e = 285$. ^{xx)} Die Abspaltung von 45 Masseneinheiten und eines H-Radikals wird auch von den entsprechenden Übergangssignalen begleitet. Der Verlust von 45 Masseneinheiten kann eigentlich nur mit der Abspaltung von Dimethylamin erklärt werden, was entsprechende Umlagerungen voraussetzt. Daneben treten im MS-Spektrum von 13 noch das Molekülion M^+ mit starker Intensität, die Fragmentionen $(\text{M-CH}_3)^+ = 316$ und $(286-\text{CH}_3)^+ = 271$ in dem für zwei Boratome typischen Isotopenmuster (1:8:16) auf. Die Stabilität des Ringgerüsts belegt das Auftreten des zweifach geladenen Teilchens $(\text{M-45})^{++}$.

Im sehr signalarmen 70 eV-Spektrum von 14a entsteht das stärkste Signal durch den Verlust eines Methylradikals, während das Molekülion M^+ nur mit geringer Intensität auftritt. Daneben finden sich zwei relativ intensive Fragmentionen bei $m/e = 127$ und 128 in dem für 1 Bor- und 1 Siliziumatom charakteristischen Isotopenmuster. Die Massenzahlen weisen auf das Diazasila-

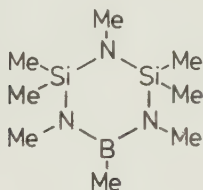
^{x)} IR-von 14a, Film, cm^{-1} : 2958 m, 2900 m ν CH; 1472 m.(Sch), 1445 st $\delta_{\text{as CH}_3}$; 1305, 1290, 1270 m ν CN; 1250, 1175 st; 1098 stp(N)-CH₃;

^{xx)} 1040; 910 st ν BC; 775 sst ν SiC;
 m/e -Werte bez. auf ¹¹B und ²⁸Si;

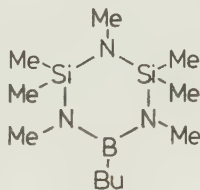
boretidingerüst hin^{x)}:



Im MS-Spektrum von 14b entspricht das stärkste Signal dem Fragmentation $m/e = 224$ das durch $(M-C_4H_9)^+$, $(M-CH_3-C_3H_6)^+$ und $(M-C_3H_6-CH_3)^+$ entstanden sein kann. Die Abspaltung des C_3H_6 -Radikals aus M^+ wird durch einen metastabilen Peak gesichert. Das Molekülion M^+ besitzt nur geringe Intensität. Die Massenspektren von 14a und 14b zeigen, daß in sehr geringer Konzentration zwei weitere Silaborazine, 15a und 15b vorhanden sind^{xx)}.



15a

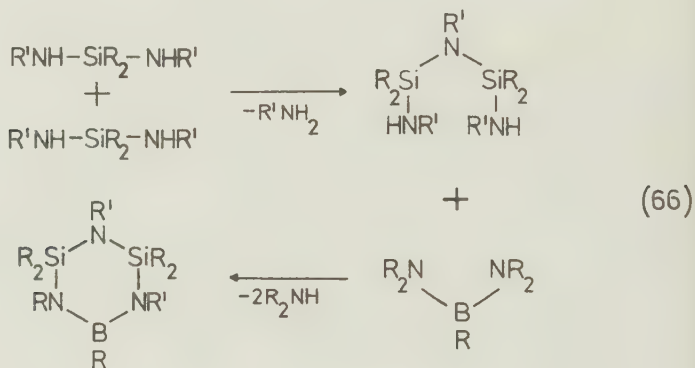


15b

Die Verbindungen 15a und 15b lassen sich aufgrund der Molekülionen identifizieren, die jeweils in dem für ein Boratom typischen Intensitätsverhältnis beobachtet werden. In Übereinstimmung mit den bisher untersuchten Silaborazinen tritt das $(M-CH_3)^+$ -Ion mit großer Intensität auf. Vermutlich entstehen 15a und 15b neben 14a und 14b entsprechend dem Reaktions-

x) Möglicherweise bildet sich dieses Ion nicht durch Umlagerungen aus 14a, sondern liegt bereits als Verunreinigung in 14a vor (vgl. (65)).
xx) 15a und 15b konnten 1H -NMR-spektroskopisch in 14a und 14b bzw. im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden.

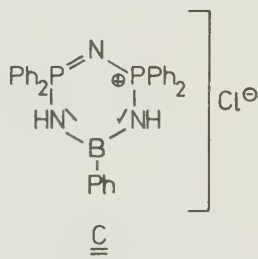
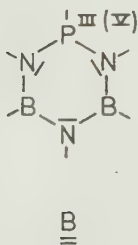
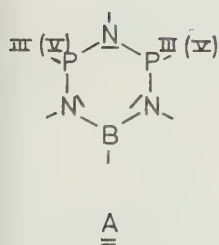
schema (66). Allerdings in so untergeordnetem Maße, daß sie präparativ nicht faßbar waren.



2. D e r i v a t e v o n D i p h o s p h a - u n d M o n o - p h o s p h a b o r a z i n e n

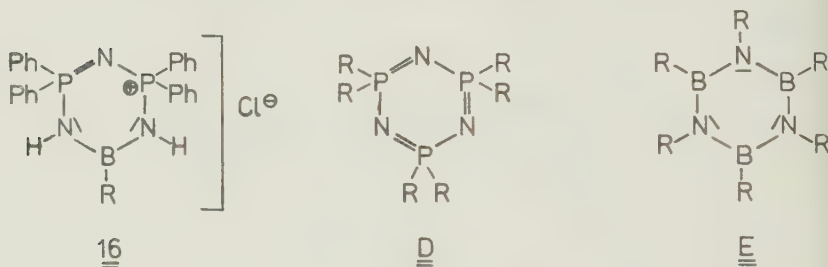
Phosphoratome verfügen wie die Siliziumatome über unbesetzte d-Orbitale.¹²⁾ Sie sollten daher eine, mit der Wirkung des Siliziums vergleichbare Änderung der Bindungsverhältnisse in den Borazinen verursachen, wenn sie den Platz eines oder zweier Boratome im Ring einnehmen.

Bisher waren Heteroborazine des Typs A und B mit dem Phosphoratom als Heteroatom unbekannt. Cycloboraphosphazene, die auf ihre aromatischen Eigenschaften untersucht wurden, sind erstmals von Sherif und Schmulbach¹⁷⁾ dargestellt worden. Jedoch lediglich in C liegt ein konjugiertes anorganisches Ringsystem vor, wie die Untersuchungen im folgenden Abschnitt zeigen.

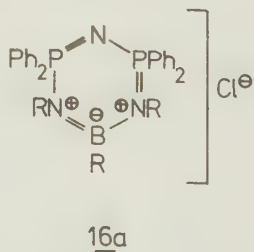


2.1 ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung an Cycloboraphosphazenen

Formal gesehen besitzen die von Sherif und Schmulbach ¹⁷⁾ dargestellten Cycloboraphosphazene (Boraphosphonitrile) 16 Strukturelemente von Cyclophosphazenen D und Borazinen E.



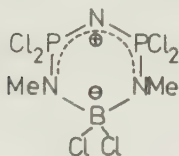
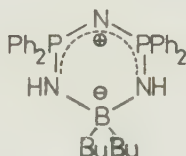
In diesem Ringsystem ist eine Delokalisierung möglich, wie sie für die Cyclophosphazene einerseits und die Borazine andererseits diskutiert werden, denn eine mögliche Grenzstruktur von 16 ist 16a:



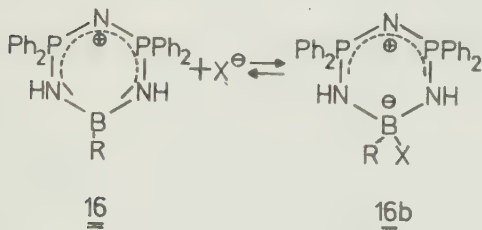
Sherif und Schmulbach formulierten die Cycloboraphosphazene 16 als salzartige Verbindungen im Sinne von 16a. Allerdings lieferte die UV-Spektroskopie ¹⁷⁾ keinen Hinweis auf ein konjugiertes anorganisches Ringsystem. In

jüngerer Zeit wurden weitere cyclische Verbindungen, 16g und 16h, mit B, N und P als Heteroatom dargestellt ^{70,71,72)}.

Diese Verbindungen sind insbesondere aufgrund von $\delta^{11}\text{B}$ -Werten und chemischen Befunden nichtionogen mit vierfach koordiniertem Bor zu formulieren:

16g16h

Möglicherweise enthält 16 ebenfalls ein vierfach koordiniertes Boratom gemäß 16b. Eine cyclische Konjugation unter Beteiligung des Boratoms wäre damit ausgeschlossen.

1616b

	R	X
<u>16c</u>	Cl	Cl
<u>16d</u>	Cl	BCl ₄
<u>16e</u>	Ph	Cl
<u>16f</u>	Ph	PhBCl ₃

Sherif und Schmulbach ¹⁷⁾ legen ihrem Strukturvorschlag die BN-Valenzschwingungsbande bei $1328 - 1395\text{ cm}^{-1}$ zugrunde, die sie als Beleg für dreibindiges Bor ansehen. ⁷³⁾ Die bisher

vorgebrachten spektroskopischen Belege für die Struktur der Boraphosphazene sind sicher noch nicht hinreichend. Daher wurden die bislang unbekannten ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten der Cycloboraphosphazene 16c bis 16f ermittelt. Der Lage des ^{11}B -NMR-Resonanzsignals kommt dabei diagnostische Beweiskraft zu, da sie die Entscheidung zwischen der Form 16 oder 16b, d.h. zwischen drei- und vierbindigem Bor treffen kann.

In Übereinstimmung mit den für 16g und 16h gefundenen $\delta^{11}\text{B}$ -Werten^{71,72)} liegt aufgrund der ^{11}B -Werte von 16c, 16d und 16f in letzteren vierfach koordiniertes Bor im Ring vor (vgl. Tab. 11). Lediglich für 16e legt das ^{11}B -Resonanzsignal bei $\delta^{11}\text{B} = -28,6$ ppm dreifach koordiniertes Bor nahe, entsprechend dem Strukturvorschlag 16. Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert ent-

Tab. 11: ^{11}B - und ^{31}P -Kernresonanzdaten der Cycloboraphosphazene 16c bis 16h und von $(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$

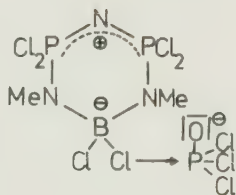
Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ ^{a)b)} (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ ^{a)c)} (ppm)	Lit.
<u>16c</u> $\text{Ph}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{BCl}_2$	- 7,5	-29,4	17
<u>16d</u> $[\text{Ph}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{BCl}] \text{BCl}_4$	- 6,5	-28,0	
<u>16e</u> $[\text{Ph}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{BPh}] \text{Cl}$	-28,6	-20,2	
<u>16f</u> $[\text{Ph}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{BPh}] \text{PhBCl}_3$	-10,5	-27,5	
<u>16g</u> $\text{Cl}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{Me}_2\text{BCl}_2$	- 6,2	-28,0, -26,6	70,72
<u>16h</u> $\text{Ph}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{BBu}_2$	+ 0,6	-24,7	71
$(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$		-20,3 ⁸⁴⁾ d)	
		-19,2	

a) Lgm. CH_2Cl_2 b) Standard extern $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

c) Standard extern 85 %ige H_3PO_4 d) bestimmt mit einer auth. Probe

spricht etwa dem von Bis(amino)boranen (z.B. $\delta^{11}\text{B}$ für $\text{PhB}(\text{NHMe})_2$ -31,4 ppm). Die ^{31}P -Signale weisen auf zwei chemisch äquivalente Phosphoratome in 16c bis 16e hin, denn es wurde für sie nur ein ^{31}P -NMR-Signal gefunden. Die Sonderstellung von 16e manifestiert sich auch hier wieder in der chem. Verschiebung des ^{31}P -Resonanzsignales. Ein Vergleich - s.Tab.11- ergibt, daß der Phosphor in 16e die beste Abschirmung innerhalb der Reihe der Cycloboraphosphazene besitzt. Da das Cl-Atom in 16e nicht an das Bor gebunden ist, kann der induktive Effekt des Chloratoms nicht wirksam werden und eine Minderung der Abschirmung der Phosphorkerne verursachen.⁷⁴⁾

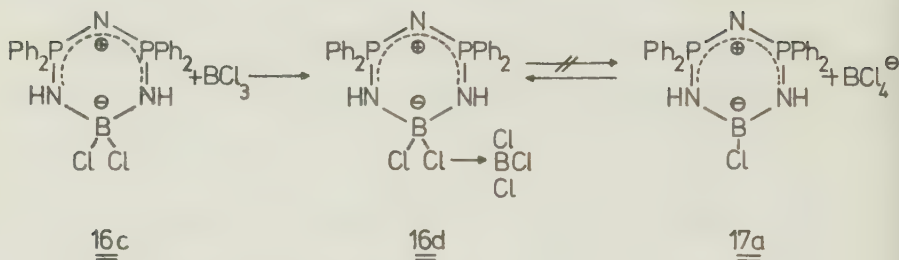
Becke-Goehring und Müller⁷⁰⁾ berichten, daß 16g über ein Cl-Atom an OPCl_3 koordiniert:



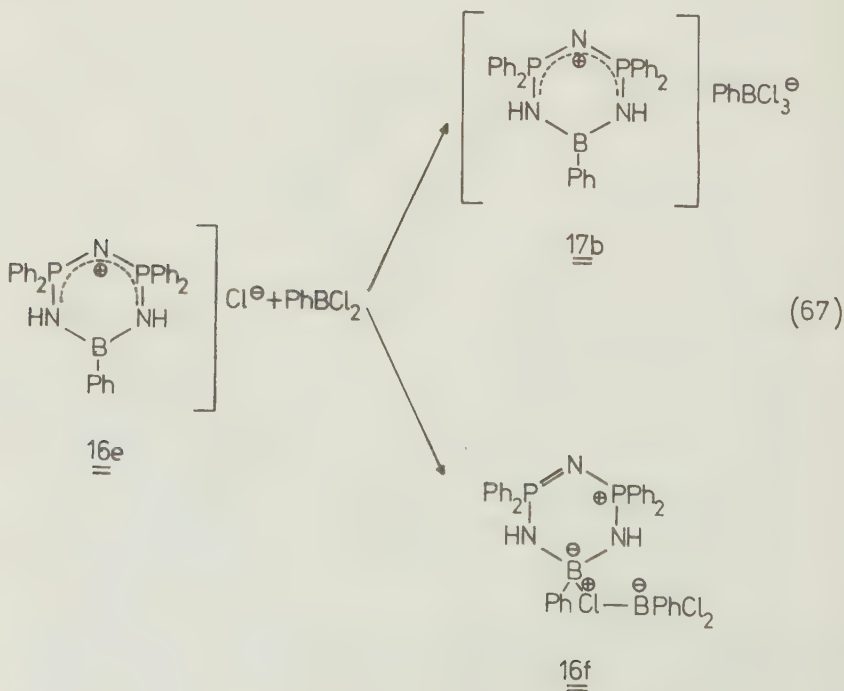
In Analogie dazu lagert 16c BCl_3 zu 16d, 16e PhBCl_2 zu 16f an. Es gilt nun zu entscheiden, ob die Anlagerung der Borhalogenide zu Chloroboraten führt oder in Analogie zu 16g eine Cl-Brücke ausbildet. Die ^{11}B -Daten für das "Tetrachloroborat" 16d erlauben keine Unterscheidung zwischen zwei nicht äquivalenten Boratomen ($h^{1/2}$ 29,6 Hz)^{x)}. BCl_3 bewirkt somit sicher keine

x) Die in 16d ebenfalls nicht äquivalenten B-Atome sind demnach ähnlich abgeschirmt.

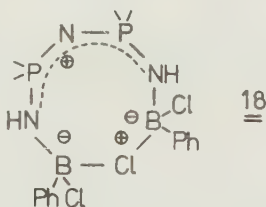
Ablösung eines Cl-Atoms vom Ring zu 17a.



Bei der Anlagerung von PhBCl_2 an 16e wird nur ein ^{11}B -NMR-Signal für vierfach koordiniertes Bor beobachtet. Dies zwingt zu der Annahme, daß auch das Ringboratom vierfach koordiniert vorliegt, d.h. 16f kann nicht als 17b formuliert werden.



Da nur ein einziges ^{31}P -NMR-Signal für 16f beobachtet wird, ist eine Anlagerung des PhBCl_2 an ein NH -Stickstoffatom auszuschließen. Das relativ scharfe ^{11}B -Resonanzsignal des 16f bei der Darstellung aus 16e liefert spricht für das Vorliegen von zwei ähnlich substituierten Boratomen. Da nicht einsehlich ist, warum 16e bei Anwesenheit von PhBCl_2 in den vierfach koordinierten Zustand übergehen sollte, ergibt sich als Alternative zu den in (67) dargestellten Zusammenhängen eine Ringerweiterung im Sinne der Formel 18 (auch 16d ließe sich analog formulieren: die B-Atome besitzen in 18 gleiche chemische Umgebung):

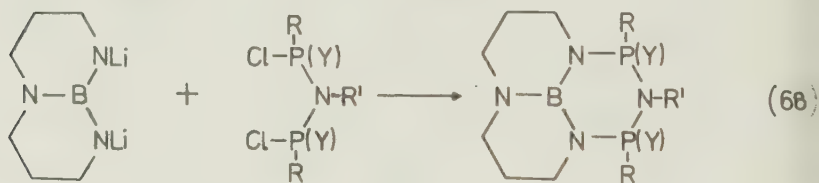


Die Änderung der Eigenschaften beim Übergang von 16e zu 16f manifestieren sich auch in den physikalischen Eigenschaften. Das schwerlösliche, salzartige 16e geht bei der Reaktion mit PhBCl_2 in gut lösliches 16f bzw. 18 über (vgl. Versuchsteil).

2.2 Diphosphaborazine aus N,N'-Dilithiotriazaboradekalin

(Li₂TABD) und 1,3-Dichlordiphosphazanen

Für die Synthese von Phosphaborazinen bieten sich grundsätzlich die gleichen Methoden wie für die Darstellung von Silaborazinen an. Mit Erfolg wurde das zweifach N-lithiierte Triazaboradekalin mit 1,3-Dichlordiphosphazanen^{x)} zu Derivaten des Diphosphaborazins nach (68) umgesetzt.



2.2.1 P-Chloralkyl- und P-Chloraryldiphosphazane

Die für die Synthese von Phosphaborazinen nach (68) erforderlichen Diphosphazane galt es darzustellen. Die vielseitige Verwendbarkeit der SiN-Spaltung durch Elementhalogenide nutzte Keat⁷⁹⁾ zur Synthese von Derivaten des Diphosphazansystems nach (69b). Der stufenweise Silylgruppenaustausch ermöglichte



^{x)} Nomenklatur vgl. Lit. 12)

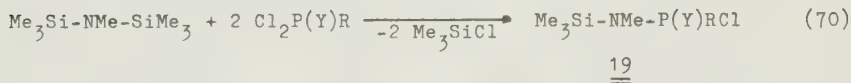
auch die Darstellung von N-Silyl-monophosphazanen entsprechend (69a).^{75,79)}

Bisher waren symmetrische 1,3-Dichlordiphosphazane, die Alkyl- bzw. Arylgruppen am Phosphor besitzen, unbekannt.^{x)} Sie sollten durch den stufenweisen oder zweifachen Trimethylsilylgruppenaustausch an Heptamethyldisilazan gemäß (69b) zugänglich sein. Von Interesse sind diese Diphosphazane nicht nur in chemischer Hinsicht, sondern auch wegen des asymmetrischen Phosphoratoms.^{77,78)} Keat konnte die Diastereomeren von $[\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{P}(\text{O})]_2\text{NMe}$ in die meso-Form und das Racemat auf-trennen⁷⁵⁾.

2.2.1.1 N-Trimethylsilyl-monophosphazane und Cyclo-diphosphazane

2.2.1.1.1 Darstellung und Eigenschaften

Reagieren Alkyl- oder Aryl-substituierte Phosphorchloride mit Heptamethyldisilazan im Molverhältnis 1:1 nach (70), so entstehen N-Trimethylsilyl-phosphazane.

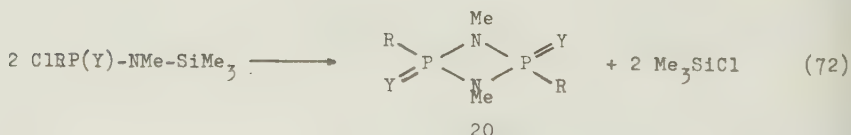
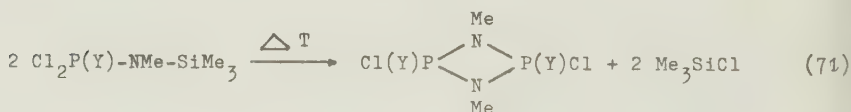


	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>19c</u>	<u>19d</u>	<u>19e</u>	<u>19f</u>
Y (:) ^{x)}	O	O	O	S	S	
R	Ph	OMe	Ph	Me	Me	Ph

^{x)}(:) = freies Elektronenpaar

^{x)} vgl. S. 93

Die hydrolyseempfindlichen, festen bzw. flüssigen Verbindungen 19a - 19e sind thermisch instabil. Beim Destillieren tritt teilweise Zersetzung ein. Keat⁷⁹⁾ wies darauf hin, daß $\text{Cl}_2\text{P-NMe-SiMe}_3$ und $\text{Cl}_2\text{P(O)-NMe-SiMe}_3$ bzw. $\text{Cl}_2\text{P(S)-NMe-SiMe}_3$ leicht Me_3SiCl abspalten, wobei allerdings nicht identifizierbare Produkte anfielen. Etwa nach (71) entstandene Cyclodiphosphazane ließen sich nicht nachweisen.^{5,76,82)}



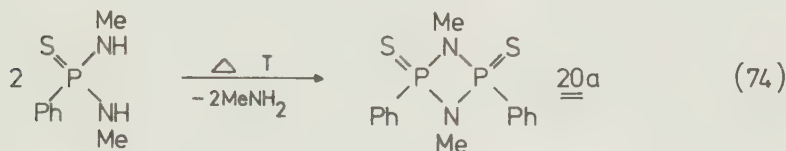
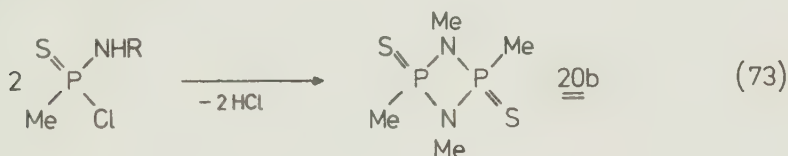
<u>20a</u>		<u>20b</u>	<u>20c</u>
Y	S	S	O
R	Ph	Me	Ph

Wir fanden jedoch, daß einige der N-Trimethylsilylphosphazane, nämlich 19c, 19e und 19f^{x)} gemäß (72) Cyclodiphosphazane bilden. 20c entsteht als Nebenprodukt bereits bei Raumtemperatur bei der Reaktion von Heptamethyldisilazan mit PhP(O)Cl_2 . Aus

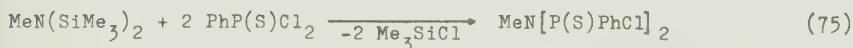
x) 19f selbst konnte allerdings nicht isoliert werden (vgl. S.88).

diesem Grunde ist 19c auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar. Erhitzt man 19c, so entsteht nicht nur Trimethylchlorsilan, sondern überraschenderweise auch Methylchlorid.^{x)}

20b bildet sich beim Erhitzen unter Rückfluß aus Heptamethyldisilazan und MeP(S)Cl_2 , im Molverhältnis 1:1, neben 19e. Das literaturbekannte 20b entsteht auch nach (73) und ebenso wie 20a nach (74)^{80,81)}.



In 54 proz. Ausbeute bildet sich 20a beim Erhitzen von Heptamethyldisilazan und PhP(S)Cl_2 . Möglicherweise entsteht 20a nicht nur nach (72) aus $\text{Me}_3\text{Si-NMe-P(S)PhCl}$, sondern auch nach (76) aus dem Diphosphazan $[\text{ClPhP(S)}]_2\text{NMe}$, das gemäß (75) entsteht. Letzteres ließ sich nämlich massenspektroskopisch im Rohprodukt von 20a nachweisen.



x) Die Abspaltung einer Methylgruppe vom Stickstoff in einer PN-Verbindung wurde meines Wissens bislang nicht beobachtet. (Vgl. auch S. 95)

Tab.12: ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der N-Trimethylsilylmonophosphazane 19a - 19e, Cyclodiphosphazane 20a - 20c und der 1,3-Dichlordiphosphazane 21a - 21e^{a)}

Verbindungen	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})^{\text{b)}$			J_{PNCH_3} Hz	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
	$\text{SiCH}_3^{\text{m)}$	$\text{NCH}_3^{\text{m)}$			
ClPhP-NMeSiMe_3 <u>19a</u>	-0,28(9,0)	-2,39(3,2)	-7,4(PPh)(6,0)	7,0 ^{d)}	-11,5
$\text{Cl(MeO)P(O)NMeSiMe}_3$ <u>19b</u>	-0,27(9,4)	-2,65(3,0)	-3,57(POCH ₃)(3,0)	16,0 ^{e)}	-9,5
$\text{ClPh(O)P-NMe-SiMe}_3$ <u>19c</u>	-0,33(9,0)	-2,47(3,2)	-7,5(PPh)(5,3)	17,5	-40,0
$\text{ClMeP(O)-NMe-SiMe}_3$ <u>19d</u>	-0,30(9,0)	-2,65(3,1)	-1,90(PMe)(3,1)	17,0 ^{f)}	-8,5
$\text{ClMeP(S)-NMe-SiMe}_3$ <u>19e</u>	-0,38(8,5)	-2,80(3,0)	-2,27(PMe)(3,0)	18,0 ^{g)}	-10,5
$(\text{PhP(S)NMe})_2$ <u>20a</u>		-2,46(6,0)	-7,97(PPh)(10,3)	14,5	-7,5
$(\text{MeP(S)NMe})_2$ <u>20b</u>		-2,72(5,7)	-2,07(PMe)(6,0)	14,0 ^{l)}	-8,5
$(\text{PhP(O)NMe})_2$ <u>20c</u>		-2,49 und -2,77(6,0)	-7,72(PPh)(11,8)	12,7	-20,5
$(\text{ClMeP})_2\text{NMe}$ <u>21a</u>		-2,90(3,0)	-1,78(PMe)(5,9)	4,0 ^{h)}	-14,5
$(\text{ClPhP})_2\text{NMe}$ <u>21b</u>		-2,32 und -2,34(2,7)	-7,40(PPh)(10,0)	3,45 3,75	-11,5 -11,5
$(\text{ClPh(O)P})_2\text{NMe}$ <u>21c</u>		-2,98 und -3,0	-7,6(PPh)	12,0 12,5	-7,5 -7,5
$(\text{ClMe(O)P})_2\text{NMe}$ <u>21d</u>		-3,04 und -3,07(3,0)	-2,26(PMe)(5,8)	11,2 11,9 ⁱ⁾	-4,5 -4,5
$(\text{ClMe(S)P})_2\text{NMe}$ <u>21e</u>		-3,32 und -3,35(3,3)	-2,70(PMe)(6,6) -2,72	13,2 ^{k)} 12,5	-8,5 -8,5

a) in CH_2Cl_2

b) interner Standard: TMS

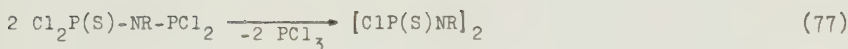
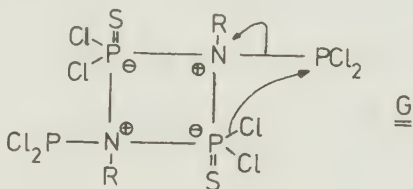
c) externer Standard: 85 proz. H_3PO_4

d) $J_{\text{PNSiCH}_3} = 2,0 \text{ Hz}$ e) $J_{\text{POCH}_3} = 13,5 \text{ Hz}$ f) $J_{\text{PCH}_3} = 15,5 \text{ Hz}$ g) $J_{\text{PCH}_3} = 14,0 \text{ Hz}$

h) $J_{\text{PCH}_3} = 7,5 \text{ Hz}$ i) $J_{\text{PCH}_3} = 16,5 \text{ Hz}$ k) $J_{\text{PCH}_3} = 14,1 \text{ Hz}$; als Verunreinigung wurde 20b identifiziert l) $J_{\text{PCH}_3} = 13,5 \text{ Hz}$

m) In Klammern sind die gefundenen relativen Flächenverhältnisse aufgeführt.

Hingegen konnte 19f im Reaktionsgemisch ^1H -NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Die Zersetzung von 19f und $(\text{ClPh}(\text{S})\text{P})_2\text{NMe}$ erfolgt somit rascher als ihre Bildung. Die N-Atome in 19c, 19e, 19f und $(\text{ClPh}(\text{S})\text{P})_2\text{NMe}$ sollten genügend basisch sein, um einen ähnlichen, für die Zersetzung von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{-NR-PCl}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ät und Ph) nach (77) von Keat⁸³⁾ formulierten Übergangszustand G bilden zu können. Keat stellt nämlich fest, daß bei mangelnder Basizität keine Zersetzung eintritt.



Beim Erhitzen von $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})]_2\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ät und Ph) bis 250°C fand Keat keine Cyclodiphosphazanbildung.⁸³⁾

Beim Erhitzen von 19a, 19b und 19d entstanden keine Cyclophosphazane. Als Zersetzungsprodukte bildeten sich Trimethylchlorosilan, Methylchlorid und bei 19b auch $\text{MeOP}(\text{O})\text{Cl}_2$; 19b und 19d gingen dabei in farblose, nicht flüchtige, feste, pulverisierbare Produkte über. Auch nach längerem Erhitzen im Vakuum waren sie noch chlorhaltig. Die analytische Zusammensetzung dieser Stoffe zeigt, daß etwa zwei Methylgruppen je N-Atom vorliegen (gef. $\text{C:H:N:Cl} = 2,1:6,1:1,0:0,4$). Welchen

Anteil Phosphazan- und Phosphazeneinheiten an den polymeren Zersetzungsprodukten haben, ist noch ungeklärt.¹²⁾

2.2.1.1.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die Zuordnung der Protonenresonanzsignale in den Verbindungen 19a - 19e ist eindeutig, da die Multiplizitäten und Kopplungskonstanten keine Anomalien aufweisen⁷⁹⁾ (vgl. Tab. 12). Für 19a-19e fanden wir ein Dublett, das durch Kopplung der NCH_3 -Protonen mit dem Phosphorkern resultiert. Nur in 19a wurde eine Kopplung des Phosphors mit den SiCH_3 -Protonen gefunden. Die Kopplung wurde durch Aufnahme eines 60- und 100-MHz-Spektrums eindeutig gesichert. Darüber hinaus weist die Kopplungskonstante von nur 2 Hz auf eine long-range-Kopplung hin⁸⁵⁾. Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte entsprechen normalen Daten^{79,84)} (vgl. Tab. 12). In Anlehnung an Arbeiten von Keat⁸³⁾ wurden einige Banden der IR-Spektren von 19a - 19e zugeordnet (vgl. Tab. 13). Die PNSi-Valenzschwingung kann nicht zweifelsfrei festgelegt werden. Im Bereich von $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ treten jeweils zwei starke Absorptionsbanden auf, die der PN-Valenzschwingung bzw. $(\text{Si})\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen zuzuordnen sind.

Tab. 13: IR-Daten von 19a - 19e a) b)

Verbindung	$\nu(\text{P=O}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-N}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}^{\text{PNSi}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{P=})$
<u>19a</u>		1075 st	880 st, 848 sst(br)	
<u>19b</u>	1250 sst, 1280 sst	1090 st	930 sst, 848 sst	
<u>19d</u> c)	1250 sst	1095 m, 1060 m	915 st, 850 sst	
<u>19e</u>		1070 sst	910 sst, 850 sst	675

a) vgl. Lit.^{75,79)}

b) aufgenommen als Film c) in Nujol

Die bei der Elektronenenergie von 70 eV aufgenommenen Massenspektren liefern für 19b - 19s die intensivsten Signale für das $(M^+ - 15)$ -Fragment. Bei 19a führt das $(M - Cl)^+$ Ion zum stärksten Peak. Für 19b und 19c wurde kein Molekülion M^+ gefunden. Fragmentationen durch Cl-Abspaltung entstehen dagegen bei allen Derivaten.

Die Phosphorspektren der Cyclodiphosphazane 20a - 20c weisen keine Besonderheiten auf ⁷⁶⁾(vgl. Tab. 12).

Das Protonenresonanzspektrum von 20c, das neben 19c bei der Reaktion (70) entsteht, zeigt zwei Triplets im Verhältnis ca. 1:6 bei geringer unterschiedlicher chemischer Verschiebung (vgl. Abb. 6). Zwei geometrische Isomere können die Ursache dafür sein ⁸¹⁾. Die beiden anderen Cyclodiphosphazane 20a und 20b bilden keine Isomeren.

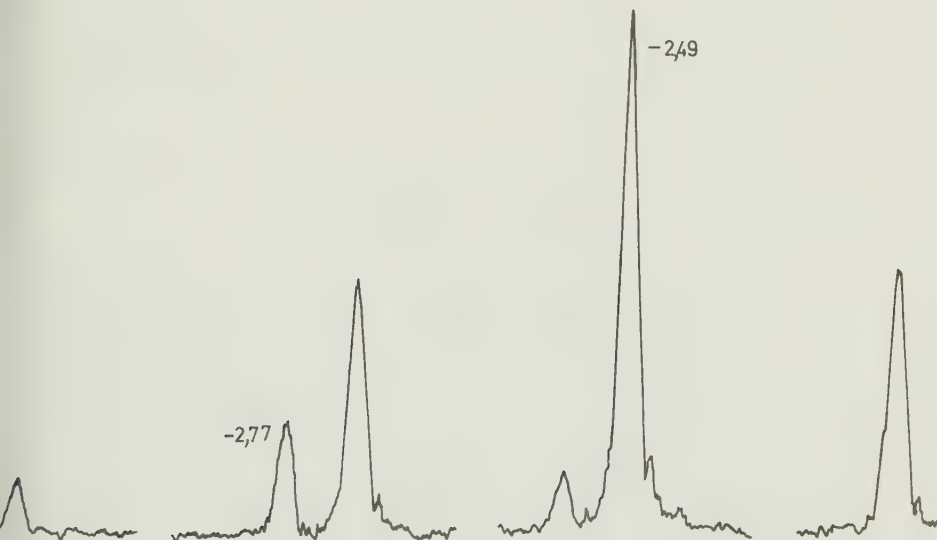


Abb. 6: ¹H-NMR-Spektrum von $(PhP(O)NMe)_2$ 20c (NCH_3 -Gruppe gespreizt) Triplet ⁸¹⁾ erhielt allerdings bei der Synthese von 20a nach (74) zwei geometrische Isomere. Das Protonenresonanzspektrum zeigte für die NCH_3 -Protonen zwei Triplets im Verhältnis 1:10. Melnikow und Mitarbeiter ⁸⁰⁾ erhielten nach (73) ebenfalls nur ein Isomeres von 20a.

Abb. 7 zeigt, daß das aus Heptamethyldisilazan und PhP(S)Cl_2 dargestellte 20a nur ein Triplett verursacht und zwar sowohl bei 60- als auch 100 MHz.

Einige IR-Gruppenfrequenzen der Cyclodiphosphazane 20a-20c sind in Tab. 14 angegeben ^{5,80}).

Tab. 14: IR-Daten von 20a - 20c ^{a)} b)

Verbindung	$\nu(\text{P=O}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-N}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as PNP}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{P=S}) \text{ cm}^{-1}$
<u>20a</u>		1170 m, 1110 m	860 sst(br)	688 sst
<u>20b</u>		1180 sst, 905 st?	845 sst	740 sst
<u>20c</u>	1250 sst	1180 sst, 1115 st	850 sst	

a) in Nujol b) Lit. ⁸⁰⁾

2.2.1.2 Darstellung von 1,3-Dichlordiphosphazanderivaten

Verbindungen mit dem PNP-Strukturelement sind vor allem in Form der ungesättigten Phosphazeneinheiten (P=N-P) Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ¹²⁾. Bis vor kurzem wurde hingegen dem Diphosphazansystem (P-N-P) nur geringes Interesse entgegengebracht.

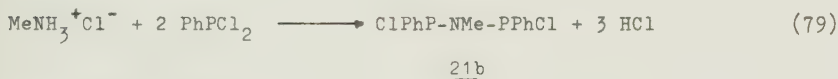
Goldschmidt und Kraus ⁸⁶⁾ stellten aus Aniliniumchlorid und PCl_3 das Anilino-bis(dichlorphosphin) und einige Jahre später Nixon ⁸⁷⁾ das entsprechende N-Methyl- und Äthylderivat nach (78) dar.



Dargestellt und untersucht wurden auch Alkyl- und Aryl-substituierte Diphosphazane $(R_2P)_2NR$ ⁸⁸).

Die Vielseitigkeit der SiN-Spaltung durch Elementhalogenide zur Synthese einer Vielzahl von Diphosphazanen nutzte vor allem Keat ^{79,75}). Parallel und unabhängig davon erhielten wir folgende Ergebnisse. ^{76,91})

In Analogie zu (78) gelang die Synthese des Diphosphazans 21b in mäßiger Ausbeute (29 %) nach (79).



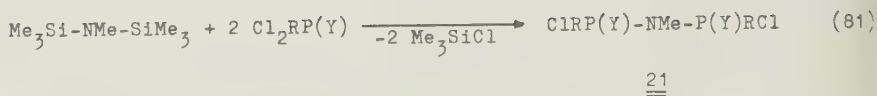
Die Chloralkyl (bzw. aryl)-diphosphazane sollten sich auch bei der Reaktion von Tetrachlordiphosphazanen mit Lithiumalkyl bzw. -aryl nach (80) bilden.



Für R = Me, Bu und Ph führte die exotherme Reaktion jedoch in keinem Fall zu diesen Verbindungen. Mit dem LiCl fielen Feststoffe an, die vom LiCl nicht abgetrennt und auch nicht identifiziert werden konnten ¹¹⁹).

Erfolgreicher verlief die Silylgruppenabspaltung aus Heptamethyldisilazan mit Phosphorhalogeniden. Ein Überschuß des entsprechenden Phosphorchlorids führte in den meisten Fällen bereits bei Raumtemperatur nach (81) zu den gewünschten

Diphosphazanen.



	<u>21a</u>	<u>21b</u>	<u>21c</u>	<u>21d</u>	<u>21e</u>	<u>21f</u>
Y	(:) ^{x)}	(:)	O	O	S	S
R	Me	Ph	Ph	Me	Me	Ph

x) (:) = freies Elektronenpaar

Die hydrolyseempfindlichen Diphosphazane 21a - 21e bilden sich nach (81) zum Teil in guten Ausbeuten. Einige sind thermisch instabil. So ist 21c auch im Hochvakuum nicht destillierbar, da es sich bereits ab 70°C unter Methylchlorid- und PhP(O)Cl₂-Abspaltung zersetzt (vgl. Kap.2.2.1.1.1). Nach längerem Erhitzen (ca. 3 Stdn.) von 21c bleibt ein gelbbrauner, glasartiger Rückstand der chlorfrei ist. Dieser ist in Chloroform sehr gut löslich und wird von konz. HNO₃ nur langsam zersetzt. Die analytisch ermittelte Zusammensetzung ähnelt den Rückständen, die bei der Zersetzung von 19b und 19d gefunden wurden (s.o.). Es treffen annähernd zwei Phenylreste auf ein N-Atom (C:H:N:P = 12:11,2:1,2:1,6). Diese Feststellung ist möglich, da das Protonenspektrum nur ein Resonanzsignal mit Multipllettstruktur aufweist, das den Phenylprotonen zuzuordnen ist. Resonanzsig-

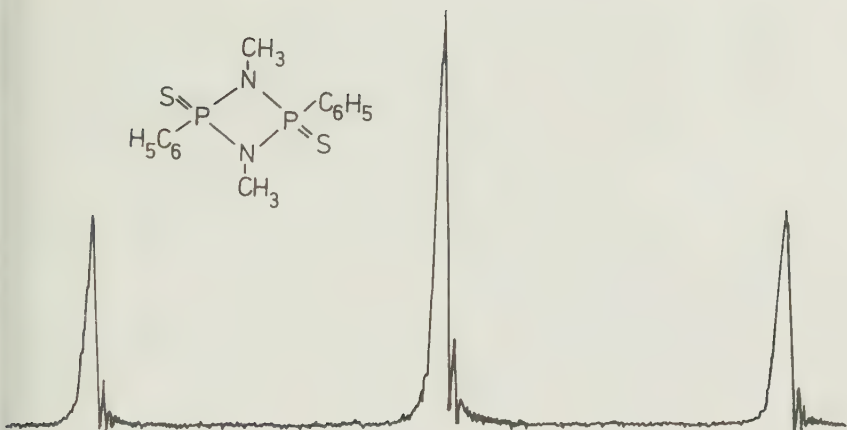
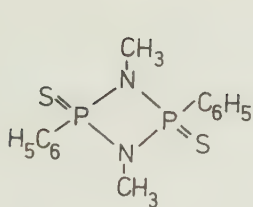


Abb. 7: NCH_3 -Protonenresonanzsignal (gespreizt) des Cyclophosphazans 20a $(\text{PhP}(\text{S})\text{NMe})_2$ in CH_2Cl_2

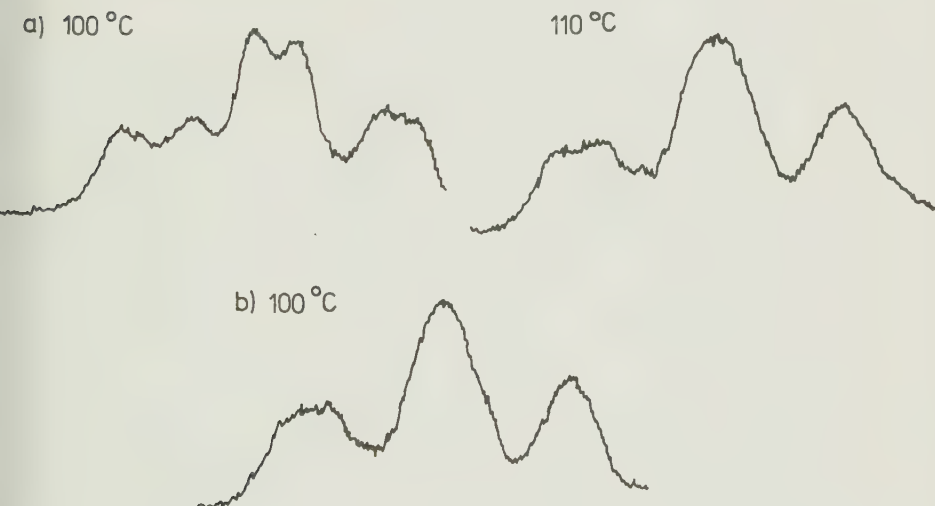


Abb. 8: Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des NCH_3 -Protonenresonanzsignals von ClPhP-NMe-PPhCl 21b a) 16,8proz. Lösung bei 100 °C und 110 °C b) 31,3proz. Lösung bei 100 °C jeweils in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$

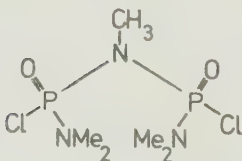
nale die von CH_3N -Protonen herrühren, treten nicht mehr auf. Das, im Hochvakuum unter gelindem Erwärmen von flüchtigen Bestandteilen befreite, bei der Reaktion (81) entstandene 21c ist anfangs zähflüssig; es kristallisiert erst nach einigen Tagen durch. Dabei werden gut ausgebildete, stäbchen- und quaderförmige, wenngleich schmierige Kristalle erhalten. (nähere Charakterisierung s.S.106).

Das Diphosphazan 21e ließ sich durch Destillation nicht von Beimengungen an Cyclo-diphosphazan 20b befreien.

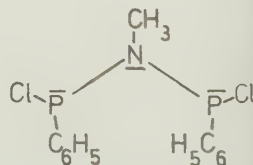
2.2.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

2.2.1.3.1 Diphosphazane als Diastereomere und/oder Rotamere

Keat ⁷⁵⁾ und Mitarbeiter konnten das Diphosphazan 21g in die meso- und die ($\pm$)-Form (Racemat) trennen. Erst kürzlich fanden sie auch für 21b, über dessen Darstellung und Eigenschaften hier ebenfalls berichtet wird, daß es bei der Synthese als nicht trennbares Isomerengemisch anfällt. Die optisch aktiven Zentren erhöhen nach Keat die Linienzahl im Protonenresonanzspektrum ⁷⁵⁾.



21g



21b

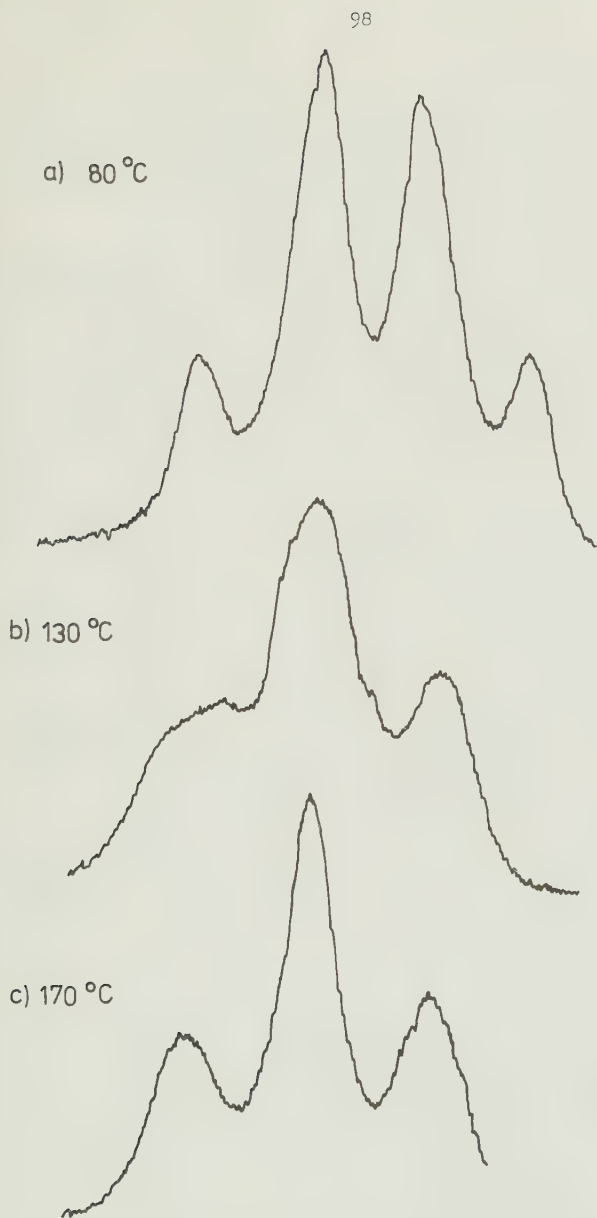


Abb. 9: Ausschnitt (NCH_3 -Gruppe) des Protonenspektrums von ClPh-NMe-PPhCl 21b
ohne Lösungsmittel a) bei 80 °C b) 130 °C c) 170 °C

Die Diphosphazane 21a - 21f besitzen unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares jeweils zwei asymmetrische Phosphoratome⁷⁷⁾.

Die Diphosphazane sollten also als Racemat und in der meso-Form bei der Darstellung anfallen^{89,90)}.

Zwei Triplets in annäherndem Verhältnis 1:1 für die NCH_3 -Protonen wurden in den ^1H -NMR-Spektren von 21b - 21e, mit Ausnahme von 21a gefunden. Lediglich die Spektren von 21b und 21d erwiesen sich als temperaturabhängig und werden durch Zusatz von Tetraäthylammoniumchlorid verändert^{75,91)} (vgl. weiter unten).

Das temperaturabhängige Spektrum von 21b spricht auf das Lösungsmittel und Konzentrationsänderungen an. Abb. 9 zeigt einen Ausschnitt des Protonenspektrums von 21b (NCH_3 -Protonen) ohne Lösungsmittel. Abb. 8 gibt die Temperaturabhängigkeit bei zwei verschiedenen Konzentrationen in o-Dichlorbenzol wieder. Abb. 10 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 21b in Nitrobenzol bei verschiedenen Temperaturen. Die Koaleszenztemperatur liegt für reines 21b am höchsten (vgl. S.106), während sie für die Nitrobenzollösung am niedrigsten ist (ΔT_c 60°C). Für 21b in Nitrobenzol beträgt die Koaleszenztemperatur ca. 70°C.

Für 21d wurde in o-Dichlorbenzol und Nitrobenzol jeweils eine Koaleszenztemperatur von ca. 140°C gefunden (s. Abb.11)^{x)}.

Setzt man den o-Dichlorbenzollösungen von 21b und 21d Tetraäthylammoniumchlorid zu, so geben die NCH_3 -Protonen bereits bei Raumtemperatur nur mehr Anlaß zu einem Triplett (vgl. Abb. 10 u.11).

x) Die freie Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$ für 21b wurde in erster Näherung zu ca. 20 kcal/Mol und für 21d zu ca. 23 kcal/Mol ermittelt. Die Berechnung erfolgte nach Gutowsky und Holm⁹⁶⁾ aus der Koaleszenztemperatur ($k_c = \pi \Delta \nu / \sqrt{2}$) mittels der Eyring-Gleichung (vgl. S. 102).

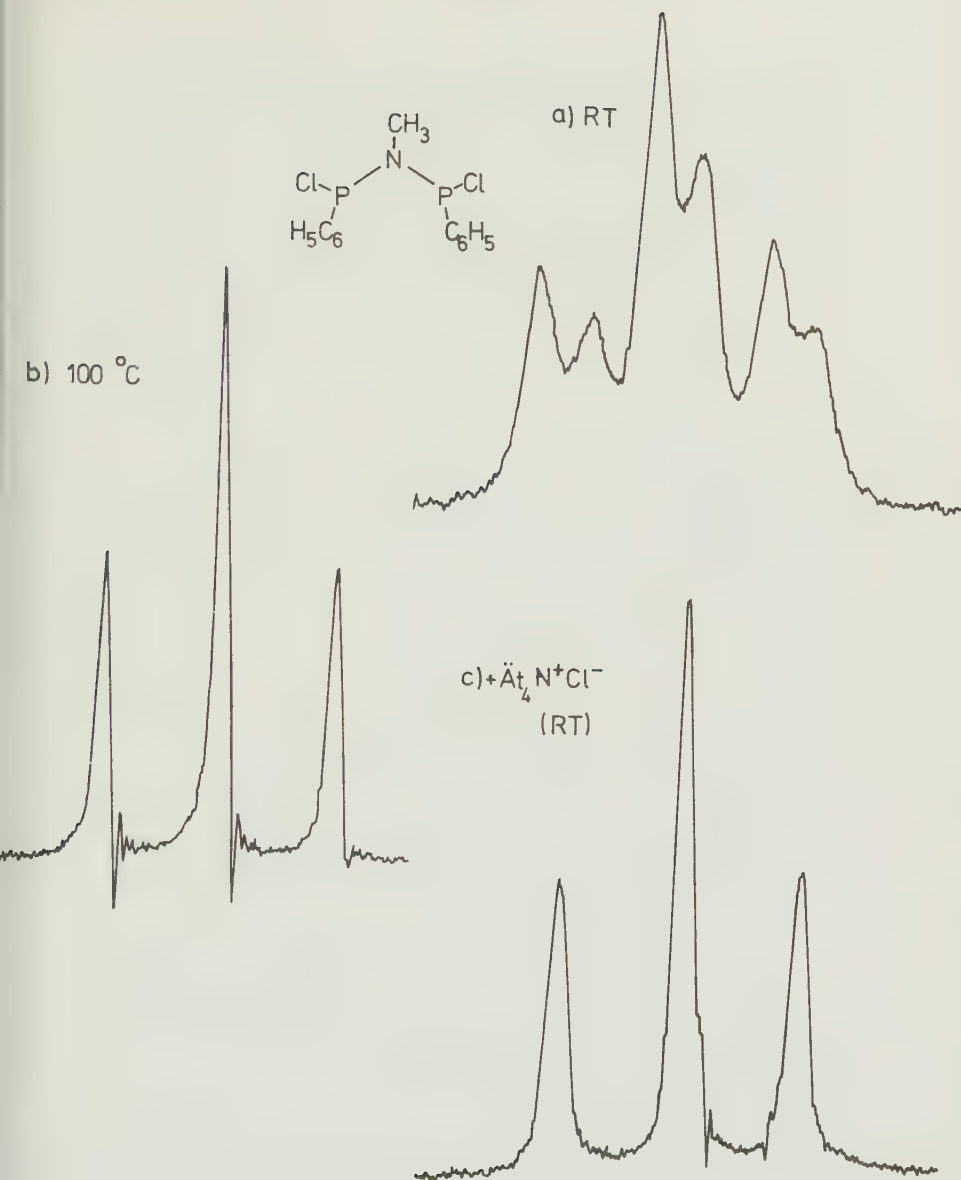


Abb. 10: NCH_3 -Protonenresonanzsignal des Diphosphazans ClPhF-NMe-PPhCl 21b
 a) bei RT b) bei 100 °C und c) mit $\text{Ät}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ bei RT jeweils in Nitrobenzol

Anders liegen die Verhältnisse bei 21a und 21c. Das Protonenspektrum von 21a weist nur ein CH_3N -Triplet auf (s. Abb. 14.) und das Spektrum verändert sich bis -62°C nicht. Das nach (81) erhaltene 21c, das nach dem Verjagen aller HV-flüchtigen Bestandteile zurückblieb und sehr viskos ist, liefert im Spektrum zwei Triplets (s. Abb. 12c). Nach einigen Tagen setzt Kristallbildung ein, bis schließlich alles 21c kristallisiert vorliegt. Die CH_3N -Protonen lieferten unmittelbar nach dem Auflösen von 21c in verschiedenen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , HCCl_3 , $\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) ein Triplet (s. Abb. 12a). Untersucht man diese Lösungen einige Stunden später, so liegt ein zweites Triplet vor, das bis zur Gleichgewichtskonzentration (annähernd 1:1) "anwächst" (s. Abb. 12c). Dies ist etwa nach 22 Stdn. erreicht. Der gleiche Effekt läßt sich durch kurzzeitiges Erwärmen (einige Minuten) der Lösungen erzielen. Erhitzt man 21c mit Tetraäthylammoniumchlorid in Chloroform 24 Stunden unter Rückfluß, so werden keine anderen Beobachtungen gemacht^{x)} (vgl. Abb. 12e).

Obige Befunde lassen mehrere Interpretationsmöglichkeiten zu: ⁹⁷⁾

1.) Durch Rotationshinderung um die PN-Bindung entstehen

"stabile" Rotamere in denen die NCH_3 -Protonen unterschiedliche Umgebung besitzen (vgl. Abb. 18). Diese Rotationshinderung kann etwa auf sterischen Effekten oder dem Doppelbindungscharakter der PN-Bindung beruhen.

x) Keat⁹¹⁾ isolierte ein Isomeres von $[\text{ClPhP(O)}]_2\text{NMe}$ (Schmp. $105-107^\circ\text{C}$, $\delta^{31}\text{P}$ -34,6 ppm), das in HCCl_3 beim Erhitzen unter Rückfluß durch $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ leicht in das andere Isomere übergeführt wurde.

2.) Die Diphosphazane 21a - 21e besitzen unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares jeweils zwei asymmetrische Phosphoratome. Sie sollten also als Racemat und in der meso-Form bei ihrer Darstellung anfallen. Für die Diastereomeren sind unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften zu erwarten (vgl. Abb. 18).

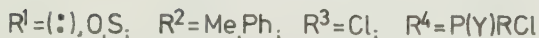
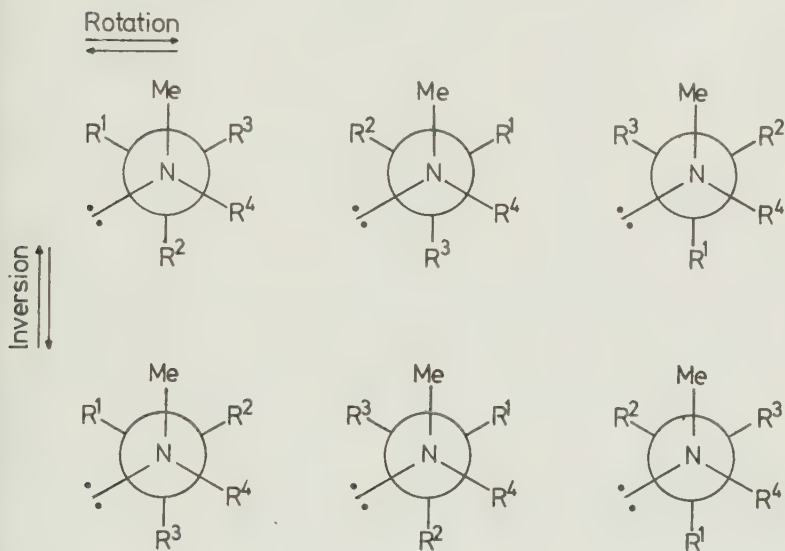
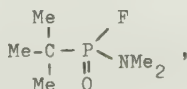


Abb. 18: Rotamere der Diphosphazane

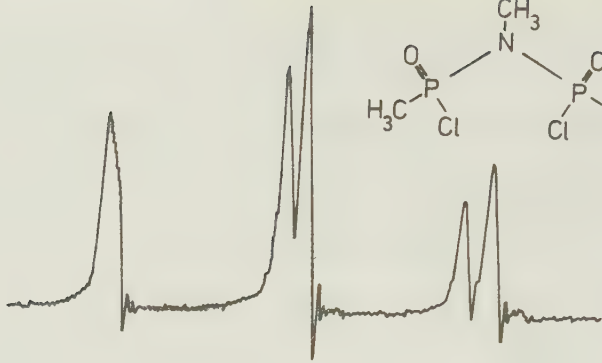
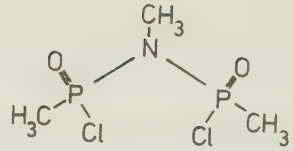
Die Rotationsbarriere um die PN-Bindung ist nach vorliegenden Untersuchungen relativ niedrig ($\Delta G^\ddagger \leq 10$ kcal/Mol)^{92,77,93,94)}

Lediglich für



für das Rotationshinderung angenommen wird, verändert sich mit

a) RT



b) 160 °C

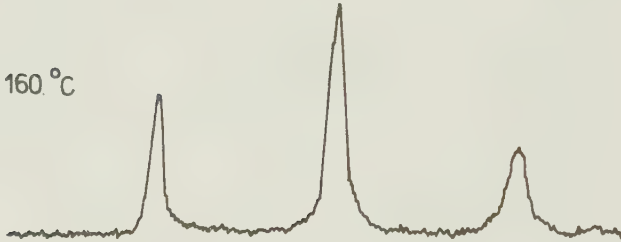
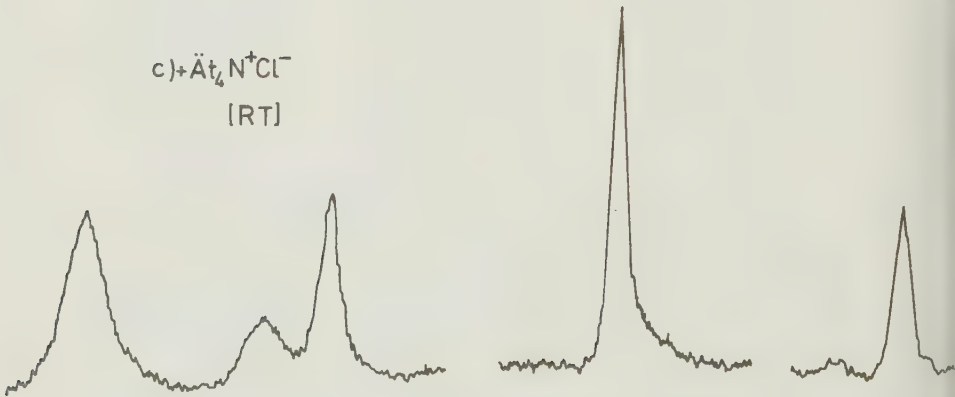
c) + $\text{At}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$
[RT]

Abb. 11: Die NCH_3 -Gruppe im Protonenspektrum des Diposphazans $\text{ClMeP}(\text{O})\text{-NMe-P}(\text{O})\text{MeCl}$ 21d a) bei RT b) bei 160 °C und c) mit $\text{At}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ bei RT

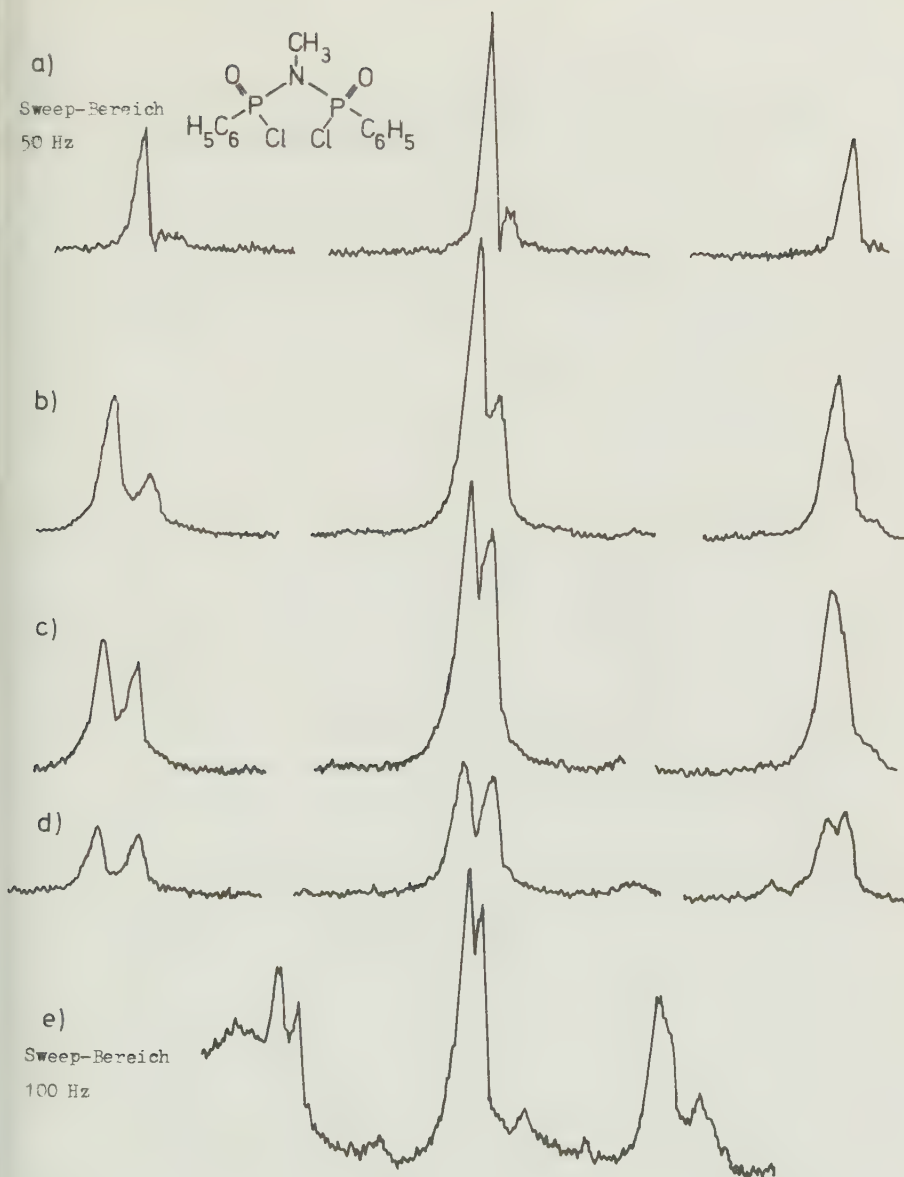


Abb. 12: Ausschnitt (NCH_3 -Gruppe) vom Protonenspektrum des Diposphazans $\text{ClPh(O)P-NMe-P(O)PhCl}$ 21c a) "kristallines" 21c b) dieses nach 12 Stdn. und c) nach 22 Stdn., d) nach kurzzeitigem Erwärmen jeweils in CH_2Cl_2 e) nach 24 stödm. Rückflußkochen mit $\text{Ät}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ in HCCl_3

steigender Temperatur das Isomerenverhältnis nur sehr langsam: es beträgt 3,1:1 bei 35°C und 1,05:1 bei 300°C ⁹³⁾. Bei Raumtemperatur belegt das ¹H-NMR-Spektrum auch für das Dimethylaminophosphetan-1-oxid zwei Isomere als Folge der Rotationshinderung um die PN-Bindung ⁹⁵⁾.

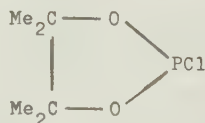
Die Protonenspektren von 21c und 21e zeigten bis 170°C bzw. 190°C praktisch keine Veränderung.

Im Falle einer Rotationshinderung wäre die Energieschwelle somit sehr hoch.

Bei unsymmetrisch substituierten Diphosphinen werden je nach Darstellungsmethode zwei ³¹P-Resonanzsignale oder nur ein einziges ³¹P-Resonanzsignal erhalten ^{30,89)}. Zwei Resonanzsignale werden auf das Racemat und die meso-Form zurückgeführt ⁸⁹⁾.

Wie eingangs erwähnt, sind nach Keat ⁷⁵⁾ die spektroskopischen Eigenschaften einiger Diphosphazane auf Asymmetriezentren zurückzuführen. Diese Effekte wurden an unsymmetrisch substituierten Aminophosphinen von Friebolin und Imbery ⁹⁷⁾ untersucht.

Besitzen Diastereomere ^{x)} ein temperaturabhängiges Protonenspektrum, so findet bei der Koaleszenztemperatur im Sinne der NMR-Zeitskala rasche Konfigurationsumkehr statt ^{xx)}. Für Aminophosphine ⁹⁷⁾ und das Dioxophospholan



^{x)} Enantiomere besitzen bekanntlich gleiche NMR-Spektren

^{xx)} Der Stickstoff sollte ein Asymmetriezentrum von zu kurzer Lebensdauer für die Kernresonanzuntersuchungen darstellen und wird daher als Asymmetriezentrum ausser acht gelassen ⁹⁷⁾. Die monomolekulare Inversion des Phosphors erfordert relativ hohe Energien und wird bei den weiteren Betrachtungen ebenfalls ausgeschlossen ⁷⁷⁾.

wurde ein bimolekularer Chloraustausch unter Konfigurationsumkehr nachgewiesen. Die Koaleszenztemperatur ist bei diesen Verbindungen stark konzentrationsabhängig.⁹⁸⁾

Das Protonenspektrum von 21b stimmt mit diesen Befunden nicht voll überein. Für die Reinsubstanz liegt die Koaleszenztemperatur am höchsten, obwohl sie beim bimolekularen Chloraustausch am niedrigsten sein sollte. Jedoch zeigt der Zusatz von $\text{At}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ zu 21b den raschen Chloridaustausch an (Abb. 10c)⁷⁵⁾. Ein Medium, das als Chloridüberträger wirkt oder die Dissoziation fördert scheint den Chloraustausch zu begünstigen.

Bei der Kristallisation des "viskosen" 21c kann sich ein Diastereomeres nur anreichern, wenn die Konfigurationsumkehr nicht synchron an beiden P-Atomen erfolgt^{x)}⁷⁵⁾. Als Chloridüberträger kommt etwa PhP(O)Cl_2 in Frage, das in dem nach (81) isolierten 21c noch als Verunreinigung vorliegt. PhP(O)Cl_2 kann sich aber auch gemäß $[\text{ClPhP(O)}]_2\text{NMe} \longrightarrow [\text{PhP(O)NMe}]_2 + \text{PhP(O)Cl}_2$ bzw. $2 [\text{ClPhP(O)}]_2\text{NMe} \longrightarrow \text{ClPhP(O)NMe-P(O)Ph-NMe-P(O)PhCl} + \text{PhP(O)Cl}_2$ bilden.

Erstaunlich bleibt, daß bei 21a selbst bei -62°C keine Veränderung des Protonenspektrums eintritt. Daß bei 21a bereits die Rotation bei Raumtemperatur unterbunden sein sollte, sodaß nur ein stabiles Rotameres vorliegt, kann wohl nur als unbewiesene Hypothese gelten. Andererseits scheint auch bei tiefen Temperaturen die Rotation nicht eingeschränkt zu sein. Daß gerade 21a

x) Die Beziehung zwischen Racemat und meso-Form bei synchronen Cl-Austausch sei wie folgt angedeutet: $(\overset{+}{\text{P}}-\overset{+}{\text{P}}) + (\overset{+}{\text{P}}-\overset{+}{\text{P}}) \longrightarrow (\overset{+}{\text{P}}-\overset{+}{\text{P}}) + (\overset{+}{\text{P}}-\overset{+}{\text{P}})$.

xx) Die alleinige "Komproportionierung" des Racemats nach $(\overset{+}{\text{P}}-\overset{+}{\text{P}}) + (\overset{+}{\text{P}}-\overset{+}{\text{P}}) \longrightarrow 2 (\overset{+}{\text{P}}-\overset{+}{\text{P}})$ zur meso-Form oder die alleinige "Disproportionierung" der meso-Form zum Racemat scheint unwahrscheinlich.

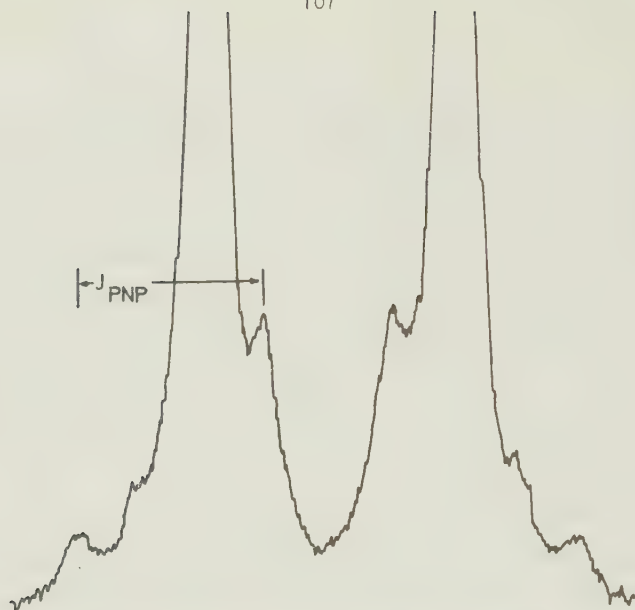


Abb. 13: Ausschnitt vom Protonenspektrum (PCH_3 -Gruppe) des Diphosphazans $\text{ClMeP(O)-NMe-P(O)MeCl}$ 21d bei großer Verstärkung

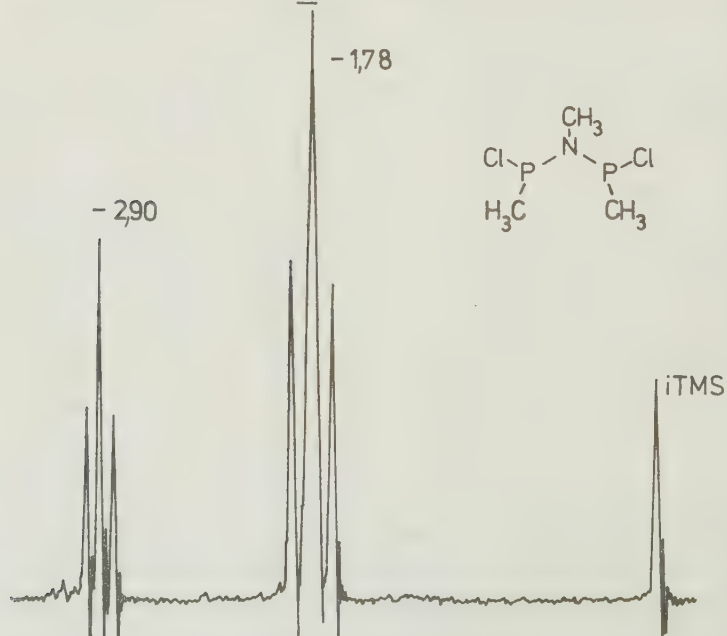


Abb. 14: Protonenspektrum des Diphosphazans ClMeP-NMe-PMcCl 21a in CH_2Cl_2

als einheitliches Diastereomeres entstanden ist, scheint zweifelhaft. Bei tiefen Temperaturen müßte daher bei 21a ebenfalls rascher Chloridaustausch unter Konfigurationsumkehr stattfinden. Möglicherweise sind aber auch nur die verschiedenen chem. Verschiebungen, die die Diastereomeren in den Kernresonanzspektren unterscheiden, von zu geringem Unterschied, so daß sie nicht mehr aufgelöst werden können.

2.2.1.3.2 $X_3AA'X'_3$ -Spektren

Für alle Diphosphazane finden sich in den Protonenspektren Triplets, die durch Kopplung der beiden P-Kerne mit den NCH_3 -Protonen entstehen.

Den Protonenspektren von 21a und 21d liegen hingegen bei Vernachlässigung der NCH_3 -Brücke $X_3AA'X'_3$ -Spektren zugrunde. Die beiden Phosphorkerne in 21a geben Anlaß zu einem Pseudotriplett ("scheinbar einfachen" Spektrum) für die PCH_3 -Protonen.^{x)} Spektren dieses Typs wurden von Harris⁹⁹⁾ und anderen Autoren untersucht.

Nach der Methode von Harris⁹⁹⁾ wurden aus dem Protonenspektrum von 21d die Kopplungskonstanten $J_{AA'}$, J_{AX} und $J_{AX'}$ ermittelt. $J_{PNP} = 12,2$ Hz wurde direkt dem Spektrum entnommen (vgl. Abb. 13). Mit Hilfe dieses Wertes konnten die übrigen Kopplungskonstanten berechnet werden: $J_{PCH} = +16,1$ Hz; $J_{PNPCH} = +0,1$ Hz.

2.2.1.3.3 IR- und Massenspektren

Der von Keat⁷⁵⁾ aufgezeigte Trend, daß in den Diphosphazanen

^{x)} Das X-Spektrum ist der Grenzfall für $|J_A| \gg L^{100)}$. Die mittlere Linie des "Triplets" ist erwartungsgemäß im Vergleich zu den äußeren etwas verbreitert ($\Delta h_{1/2} = +0,8$ Hz; vgl. Abb. 14).

bei der Oxidation des P(III) zu P(V) die PN-Bindungsordnung ¹¹³⁾ zunimmt, bestätigen die Diphosphazane 21a bis 21d. Der PN-Valenzschwingung in 21a und 21b ordnen wir Banden bei 828 cm^{-1} und 848 cm^{-1} zu, während für diese Absorptionsbanden in 21c und 21d eine deutliche Verschiebung zu höherer Wellenzahl stattfindet, nämlich zu 905 cm^{-1} und 920 cm^{-1} ^{xx)}. Geben die Lagen der $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$ -Absorptionsbanden die unterschiedlichen PN-Bindungsstärken wieder, so nehmen diese in der Reihe der Diphosphazane 21a bis 21d zu. Für 21a wäre demnach die niedrigste Rotationsbarriere zu erwarten (vgl.S.101).

xxx)

Die P=O-Valenzbande von 21c und 21d ist aufgespalten. Dieses "Phosphoryl-Dublett" wird im Falle anderer P=O-Verbindungen ⁹⁵⁾ durch Konformere verursacht. Einige IR-Daten sind in Tab. 15 angegeben.

Tab.15: IR-Daten der Diphosphazane 21a - 21d ^{a)}

Verbindung	$\nu(\text{P=O})\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-N})\text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}\text{PNP cm}^{-1}$
$(\text{ClMeP})_2\text{NMe}$ <u>21a</u>		1095 st	828 sst
$(\text{ClPhP})_2\text{NMe}$ <u>21b</u>		1085 st	848 sst
$[\text{ClPhP(O)}]_2\text{NMe}$ <u>21c</u> ^{a)} b)	1260 sst, 1240 sst	1060 st	905 sst(br)
$[\text{ClMeP(O)}]_2\text{NMe}$ <u>21d</u>	1260 st, 1240 st	1070 sst	920 st, 898 sst

a) in Nujol b) als Film, vgl.Fußnote ^{xxx)}

xx) Möglicherweise ist eine Absorptionsbande bei 890 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$.

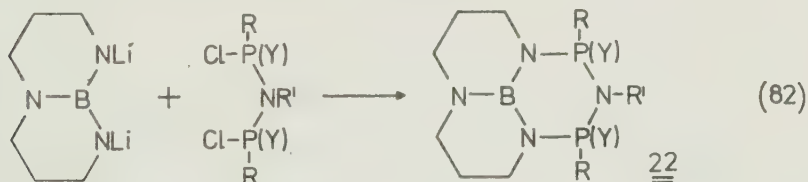
xxx) Die Aufspaltung wurde für "viskoses" wie "kristallines" 21c beobachtet (vgl.S.101).

Die Massenspektren von 21a - 21f liefern bei 70 eV/20°C die Molekülionen in dem berechneten Isotopenmuster für zwei Cl-, bei 21e und 21f auch für zwei S-Atome. Die intensivsten Signale liefert das (M-Cl)⁺-Ion. Die Spektren sind ansonsten sehr arm an Fragmentionen.

2.2.2 Ringschlußreaktion zu Diphosphaborazinen

2.2.1 Darstellung und Eigenschaften von Diphosphaborazinen

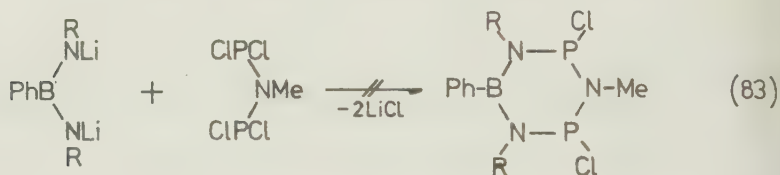
Das zweifach N-lithiierte Triazaboradekalin reagiert mit 1,3-Dichlordiphosphazanen unter Ringschluß und LiCl-Abscheidung nach (82) zu den Diphosphaborazinen 22a - 22e.



	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22c</u>	<u>22d</u>	<u>22e</u>
Y	(:) ^{x)}	(:)	(:)	(i)	0
R	Me	Ph	Cl	Cl	Cl
R'	Me	Me	Me	Ph	Me

x) (:) = freies Elektronenpaar

Die zum Teil mäßigen Ausbeuten beruhen auf der Bildung von Nebenprodukten, die gemeinsam mit dem LiCl-Niederschlag anfallen. Reaktionen nach (82) mit den Diphosphazanen $[\text{ClMeP}(\text{O})]_2\text{NMe}$ und $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NMePCl}_2$ führten nicht zu Phosphaborazinen³⁰⁾, sondern zu einem unlöslichen Produkt, das alle Reaktanden enthielt. Setzt man statt des Triazaboradekalins einfache Bis(amino)borane nach (83) ein, dann erhält man ebenfalls keine Diphosphaborazine^{x)}



Bei der Synthese von 22e nach (82) bildet sich ungefähr die vierfache Menge des erwarteten LiCl. Der größte Teil des überschüssigen Niederschlages bestand aus 22e und ließ sich extrahieren. Das aus n-Hexan/Toluol durch fällen mit Pentan erhaltene 22e unterscheidet sich von dem aus reinem Toluol gefällten lediglich durch den Schmelzpunkt ($130\text{--}135^\circ\text{C}$ bzw. $200\text{--}210^\circ\text{C}$). Wir nehmen daher an, daß 22e in verschiedenen Modifikationen kristallisiert.

x) Es entstanden nicht identifizierbare Produktgemische.¹¹⁹⁾

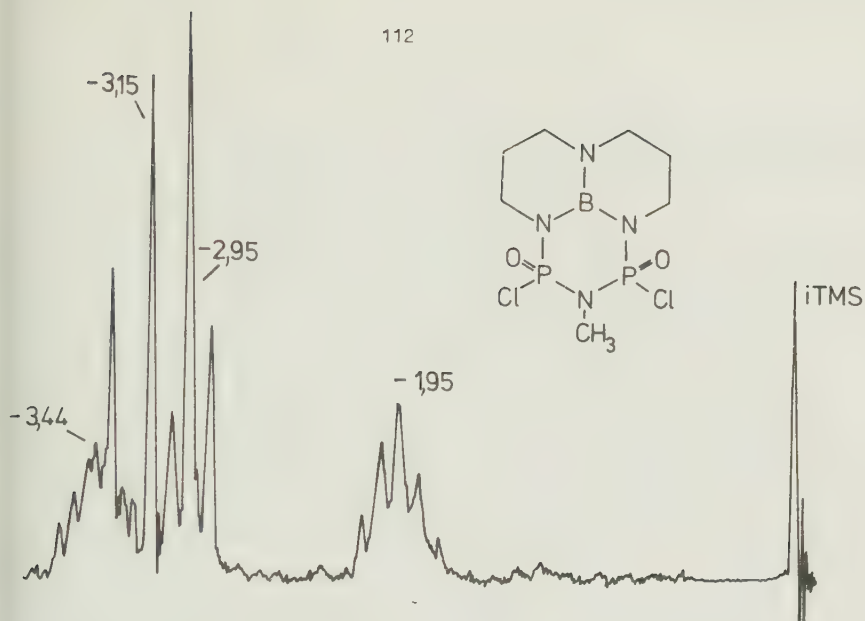


Abb. 15: Protonenresonanzspektrum des Diphosphaborazins TABD(P(O)Cl)₂NMe 22e in CH₂Cl₂

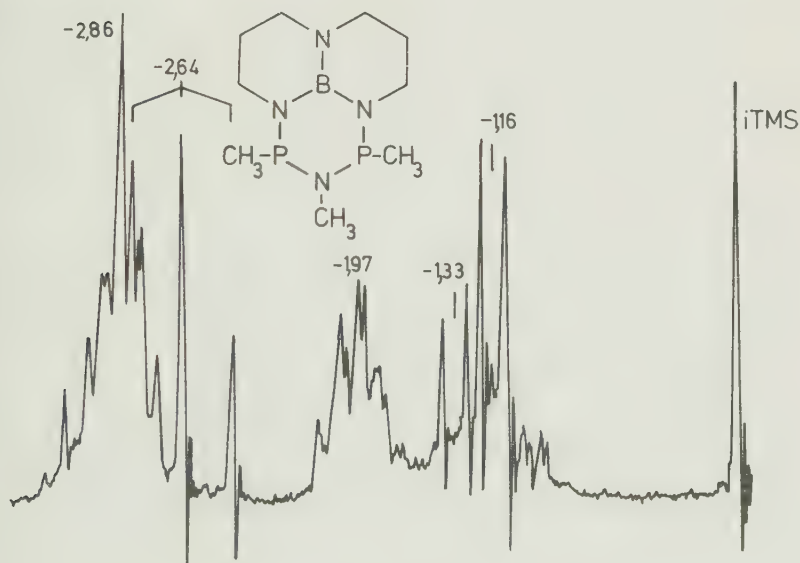


Abb. 16: Protonenresonanzspektrum des Diphosphaborazins TABD(PMe)₂NMe 22a in CH₂Cl₂

2.2.2.2 Spektroskopische Untersuchung

Die ^{11}B -Kernresonanzspektren der Diphosphaborazine 22a - 22e zeigen ein einziges Resonanzsignal. Ihr Vergleich mit dem des unsubstituierten Triazaboradekalins ($\delta^{11}\text{B}$ -22,2 ppm⁴⁵) demonstriert eine geringfügige Veränderung der Abschirmung durch den Ringschluß (vgl. Tab.16). Für 22c und 22e in denen die P-Substituenten den stärksten Elektronenabzug verursachen, ist eine leichte Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Resonanzsignals festzustellen. Der induktive Effekt wirkt sich auf die NCH_3 - und NCH_2 -Protonen aus und sollte auch das Boratom erfassen. Da dies nicht der Fall ist, spricht die erhöhte Abschirmung für eine verstärkte π -Rückbindung zur Kompensation des stärkeren σ -Elektronenzugs (vgl. Kap.1.1.2.3).

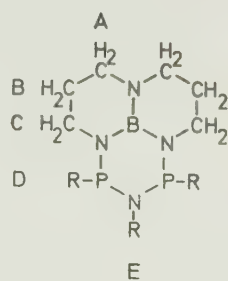
Daß die NCH_2 -Protonen C (vgl. Tab.16) dem bei niedrigerem Feld liegenden Resonanzsignal zuzuordnen sind, läßt sich eindeutig durch deren Kopplung mit den P-Kernen feststellen. Die NCH_2 -Protonen A besitzen hingegen keine Kopplungsmöglichkeit, behalten daher ihre Tripletstruktur ($\text{HC}-\text{CH}_2$ - ; vgl. Abb. 15).

Die Protonenspektren von 22a - 22c und 22e zeigen ein Triplet für die NCH_3 -Protonen, verursacht durch Kopplung mit den beiden Phosphoratomen. Die Kopplungskonstante J_{PNCH_3} wächst für alle Phosphaborazine von wenigen Hz (vgl. Tab.12) in den Diphosphazanen auf ca. 12-16 Hz in den Phosphaborazinen (vgl. Tab.16) an. Dafür kann grundsätzlich eine Veränderung der Winkel - und Bindungsverhältnisse verantwortlich gemacht werden^{101,84}).

Tab.16: Kernresonanzspektroskopische Daten der Diphosphaborazine

22a - 22e und des Monophosphaborazins 24

Erbin- ung	$\delta^1\text{H}$ a)f) (ppm)	Zuordnung ^{d)}	Flächen- verh. gef. ber.	J_{PNCH_3} Hz	$\delta^{11}\text{B}$ a)e) (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ a)g) (ppm)
<u>22a</u>	-1,16 -1,33 -1,79 -2,64 -2,86	D Dubl. B Multipl. E Tripl. A+C Multipl.	6,0 6 4,2 4 10,0 11	($J_{\text{PCH}_3}=7,0$ Hz) 14,0	-21,8	-102,0 und -105,8
<u>22b</u>	-1,93 -3,1 -3,35 -6,7	B Multipl. A+C Multipl. E Tripl. D Multipl.	4,0 4 11,2 11 10,5 10	16,0	-22,2	-98,5
<u>22c</u>	-1,45 ^{b)} -1,97 ^{c)} -2,42 -3,05 -2,78 -3,05 -3,05 -3,33	B Multipl. A Tripl. E Tripl. C Multipl.	4,0 4 11,2 11	16,5	-20,1	-152
<u>22d</u>	-1,94 -3,15 -7,22	B Multipl. A+C Multipl. E Multipl.	4,1 4 8,0 8 4,3 5		-22,9	-147
<u>22e</u>	-1,95 -2,95 -3,15 -3,44	B Quintupl. A Tripl. E Tripl. C Multipl.	4,0 4 11,5 11	12,0	-21,0	-11,9
<u>24</u>	-1,61 -1,63 -2,72 -2,37 -7,57	PMe Dubl. PNMe Dubl. B ₂ NMe Singul. BPh Multipl.	9,0 9 3,5 3 9,2 10	($J_{\text{PCH}_3}=14,5$ Hz) 10,0	-34,8	-29,4 und -28,7

a) in CH_2Cl_2 b) in C_6H_6 c) in CDCl_3 d) Zuordnung:e) Stand. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern f) Stand. iTMSg) Stand. 85 proz. H_3PO_4 extern

Im Protonenspektrum von 22a finden sich für die PCH_3 -Protonen zwei Dubletts und im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Resonanzsignale, angenähert im Verhältnis 1:2. Vermutlich ist die P_2N -Gruppierung nicht koplanar mit dem N_3B -Element des Triazaboradecalins. Inversion am Phosphor ausgeschlossen, kann 22a geometrische Isomere bilden. Dies bedeutet für die P-Methylgruppen verschiedene chemische Umgebung, die durch das Protonenresonanzspektrum belegt wird (vgl. Abb.16).

Die IR-Spektren der Phosphaborazine sind sehr komplex und sichere Zuordnungen für das gesamte Spektrum sind kaum zu geben. Immerhin spricht die für 22e gefundene Verschiebung von ν_{BN} um 30 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen für eine Verstärkung der BN-Bindung; ein größerer π -Bindungsanteil könnte hierdurch angezeigt werden, den auch der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert nahelegt. In Tab.17 sind die BN-Valenzschwingungsbanden aufgeführt.

Tab. 17: $\nu_{\text{as B}_2\text{N}}$ der Diphosphaborazine 22a - 22c, 22e und H_2TABD ⁴⁸⁾ in Hostaflon

Verbindung	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22c</u>	<u>22e</u>	H_2TABD
$\nu_{\text{as B}_2\text{N}}\text{ cm}^{-1}$	1510	1515	1520	1540	1506

Die Massenspektren mit den Molekülpeaks in dem für die jeweilige Anzahl Bor- und Chloratome typischen Isotopenmuster sichern die Verbindungen. Die stärkste relative Intensität

kommt M^+ jedoch nur im Spektrum von 22e zu. In den Diphosphaborazinen 22e und 22d liefert jeweils das $(M-Cl)^+$ -Ion das stärkste Signal. In den Spektren von 22a und 22b besitzen die Fragmentionen $(M-CH_3)^+$ die größte Intensität. In Tab.¹⁸ sind weitere intensitätsstarke Fragmentionen aufgeführt.

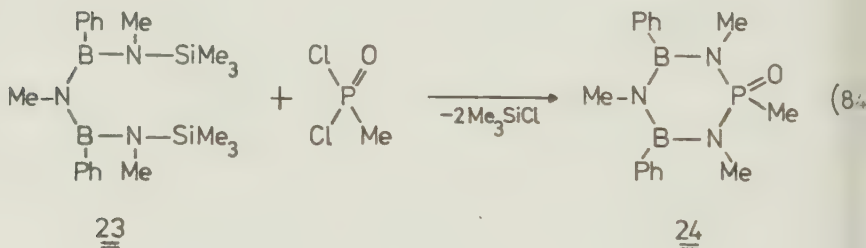
Tab.¹⁸: Massenspektroskopische Daten der Diphosphaborazine
22a - 22e (70 eV)

Verbindung	Aufnahme- temperatur	Fragmentionen m/e^x
TABD(PMe) ₂ NMe <u>22a</u>	22°C	$M^+ 258 (18)$; $(M-CH_3)^+ 243(100)$; $(243-CH_3)^+ 228(10)$; $(228-CH_3)^+ 213(30)$;
TABD(PPh) ₂ NMe <u>22b</u>	75°C	$M^+ 382(47)$; $(M-CH_3)^+ 367(100)$; $(M-C_6H_5)^+ 305(11)$
TABD(PCl) ₂ NMe <u>22c</u>	40°C	$M^+ 298(64)$; $(M-CH_3)^+ 283(18)$; $(M-Cl)^+ 263(100)$;
TABD(PCl) ₂ NPh <u>22d</u>	90°C	$M^+ 360(25)$; $(M-Cl)^+ 325(90)$; $(325-Cl)^+ 290(52)$; $(290-C_6H_4)^+ 214(100)$;
TABD(P(O)Cl) ₂ NMe <u>24</u>	70°C	$M^+ 330(100)$; $(M-H)^+ 329(73)$; $(M-CH_3)^+ 315(5)$; $(M-Cl)^+ 295(37)$; $(329-Cl)^+ 294(32)$; $(295-Cl)^+ 260(43)$;

^{x)} Die Werte in den Klammern geben die relativen Intensitäten an.

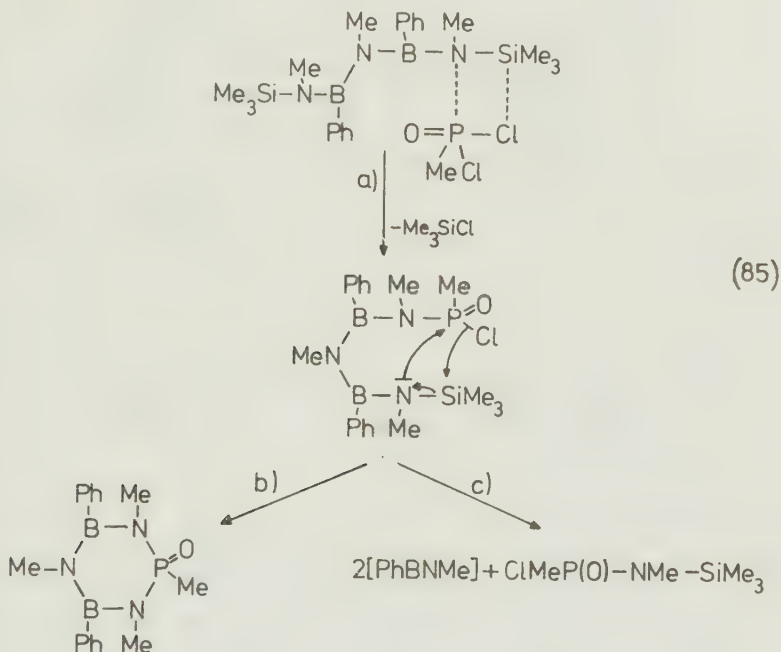
2.2.3 Monophosphaborazine

Von Nöth und Sprague¹⁸⁾ wurde ein Syntheseweg aufgezeigt, der unter Silylgruppeneliminierung zu Monophosphaborazinen führen sollte. Während bei der Reaktion von PhPCl_2 mit Bis(trimethylsilyl-methylamino-phenylboryl)-methylamin 23 in der Reaktion (84) kein Sechsringsystem entstand, reagierte Methanphosphonsäuredichlorid unter Abgabe von Me_3SiCl entsprechend (84) zum Monophosphaborazin 24, dem ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse.



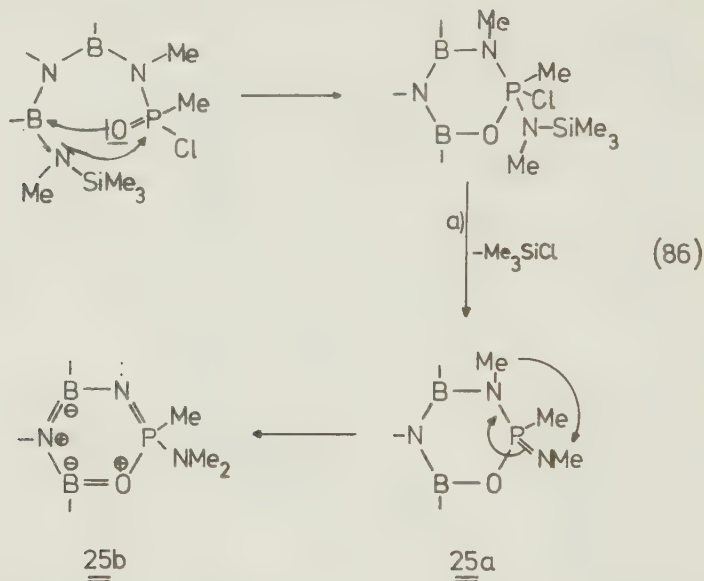
Die Synthese von 24 nach (84) wird durch Bildung von B,B',B''-Triphenyl-N,N',N''-trimethylborazin (67 %) beträchtlich gestört. Somit muß während der Reaktion eine Zwischenstufe entstehen, die unter den Reaktionsbedingungen zum Borazin oder Phosphaborazin weiterreagieren kann. Eine Vorstellung hierzu zeigt das Schema (85). Die nach (85c) möglichen monomeren Borazineinheiten stabilisieren sich zum B,B',B''-Triphenyl-N,N',N''-trimethylborazin. Die N-Silylmonophosphazan-Zwischenstufe, aus

(85c), könnte sich unter Me_3SiCl -Abspaltung zersetzen (vgl. Kap. 2.2.1.1.1) oder mit MeP(O)Cl_2 zum Diphosphazan weiterreagieren (vgl. Kap. 2.2.1.2)



Die nach (85a) entstehende Zwischenstufe kann nicht nur nach (85b) und (85c) weiterreagieren. Es ist auch ein nukleophiler Angriff des Sauerstoffs am Boratom denkbar, und bei genügender Lewisacidität des Phosphors könnte der Reaktionsschritt (86a) eintreten. Dieser führt unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zur Bildung einer exocyclischen Phosphazenenbindung. Das Phosphazensystem könnte sich durch

Wanderung der Methylgruppe^{x)} unter Bildung einer endocyclischen Phosphazenenbindung stabilisieren, da die Delokalisierung der einsamen N-Elektronenpaare förderlich wäre.



Das ^{11}B -Resonanzsignal von 24 ist relativ breit, aber symmetrisch. Für 25b sind zwei ^{11}B -Resonanzsignale, wenn auch mit geringer Verschiebungsdifferenz, zu erwarten. Auch $\delta^{31}\text{P}$ sollte sich für 24 oder 25b nicht gravierend unterscheiden.

Das sehr linienreiche IR-Spektrum weist eine relativ schwache $\nu\text{P=O}$ -Absorptionsbande bei 1235 cm^{-1} auf (in CS_2).

Die Daten des Protonenresonanzspektrums schließen zumindest die Form 25a mit der exocyclischen MeN=P -Gruppe aus, da für 25a zwei Dubletts für die NCH_3 -Protonen mit deutlich verschiedener chemischer Verschiebung und verschiedenen Kopplungskonstanten zu erwarten sind. Grundsätzlich ist dies auch für 25b

^{x)} vgl. S. 88

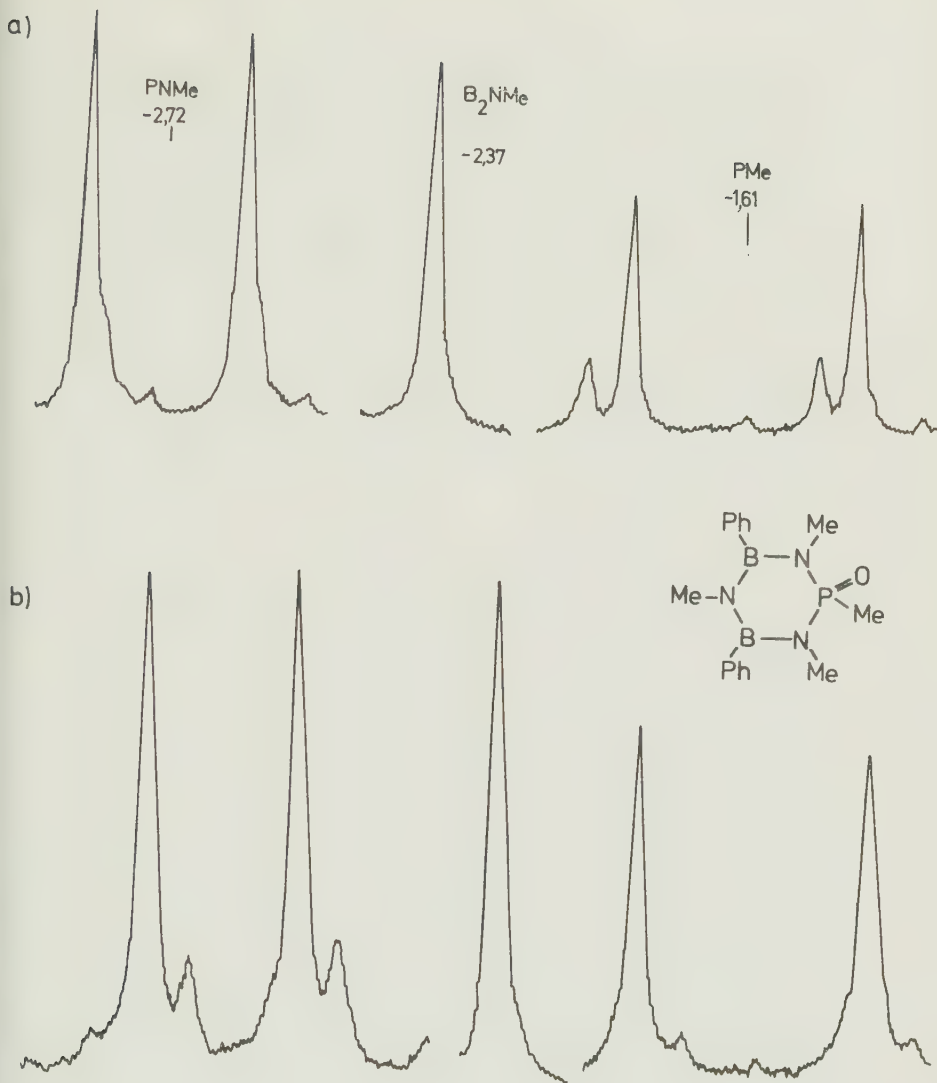


Abb. 17: Ausschnitt vom Protonenresonanzspektrum des Monophosphaborzins $\text{MeN}(\text{BPhNMe})_2\text{P}(=\text{O})\text{Me}$ 24 a) in CH_2Cl_2 und b) in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$

zu erwarten.

Im Protonenresonanzspektrum finden sich allerdings mehr Signale als für 24 zu erwarten sind. Im Verhältnis ca. 6:1 treten jeweils zwei Dubletts im Bereich der NCH_3 - und PCH_3 -Protonen auf. Diese könnten von einem geometrischen Isomeren von 24 verursacht werden, falls der Ring nicht planar ist (vgl. Abb.17). Das Protonenresonanzspektrum ist temperaturunabhängig. In 25b ist nämlich eine Rotationshinderung um die PN-Bindung ⁹⁵⁾ denkbar, die Anlaß zur Aufspaltung des Dubletts der NCH_3 -Protonen in Abhängigkeit von der Temperatur geben könnte.

Die erhöhte Abschirmung des Bors in 24 ($\Delta^{11}\text{B} +4,8$ ppm) bestätigt, daß die Silylaminoborankette 23 durch die Ringbildung eine "Einebnung" erfährt (vgl.S.74), die zur besseren Delokalisierung führt. Da die PNCH_3 -Protonen praktisch keine Veränderung der Abschirmung erleiden, die π -Ladungsdichte am Stickstoff aber die Abschirmung der Substituenten beeinflusst, muß das P-Atom der P(0)Me -Gruppierung ein schlechterer Akzeptor als das Silizium in 23 bei der $(\text{dp})\pi$ -Delokalisierung sein, denn die durch die vermehrte Abschirmung des Bors abgezogene Elektronendichte vom Stickstoff in 24 scheint gerade die durch die $(\text{dp})\pi$ -Bindung verursachte Delokalisierung in 23 zu kompensieren. Bei gleichen Eigenschaften des Phosphors und Siliziums sollte eine Verschiebung zu tieferem Felde für die PNCH_3 -Protonen erfolgen.

Das Massenspektrum von 24 liefert einen Molekülpeak beacht-

licher Intensität. Die Abspaltung eines H-Radikals führt zum intensivsten Signal. Die nicht weiter abgesicherte, aber nicht ungewöhnliche Abspaltung eines Me_2N -Radikals weist auf die mögliche Existenz von 24b hin. Folgende Ionen treten bei 70 eV/107°C auf: M^+ 325(49)^{x)}; $(\text{M-H})^+$ 324(100); $(\text{M-CH}_3)^+$ 310(25); $(325-\text{Me}_2\text{N})^+$ 281(4); $(\text{M-H})^{++}$ 162(3); $(\text{M-CH}_3)^{++}$ 155(8); $(59)^+$ (56); bezogen auf ^{11}B .

24 scheint in zwei Modifikationen zu kristallisieren. Das bei der Destillation anfallende Phosphaborazin unterscheidet sich im Schmelzpunkt von dem, das durch Umschmelzen entsteht (vgl. Versuchsteil).

^{x)} Die Werte in Klammern geben die relativen Intensitäten an.

Beschreibung der Versuche

Vorbemerkungen^{x)}

Allgemeines: Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und gereinigt. Handelsübliche Verbindungen wurden, falls erforderlich, vor Verwendung gereinigt.

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

Die Protonenspektren wurden mit einem Varian-A-60-Kernresonanzspektrometer, die ^{11}B -, ^{14}N - und ^{31}P -Kernresonanzspektren mit

x) Dank

Bei der Bewältigung aller glastechnischen Probleme war Herr A. Ochs ein unermüdlicher Berater.

Fräulein G. Bienlein und Frau Hanatschek danke ich für die oftmals bewiesene Geduld bei der Aufnahme der ^1H -NMR- und IR-Spektren, Herrn Dr. Bachhuber, Frau D. Ewald und Herrn U. Türk für die Aufnahme der Massen- und ^{31}P -NMR-Spektren.

Dank gebührt auch den Arbeitskreiskollegen Herrn Dr. B. Wrackmeyer, Dr. G. Schmidt-Sudhoff und D. Nölle für die oftmals großzügig zur Verfügung gestellte eigene Arbeitszeit bei der Aufnahme von ^{11}B -, ^{14}N - bzw. ^1H -NMR-Spektren.

Für die erfolgreiche Durchführung der N- und C/H-Analysen, der manchmal unangenehm zu behandelnden Substanzen, bedanke ich mich bei Frau E. Moser und Herrn G. Schöner.

Für die gute Zusammenarbeit bei präparativen Arbeiten möchte ich mich bei den Herren A. Fankhänel⁴¹⁾, P. Mooser³⁰⁾, E. Sauer¹¹⁹⁾, D. Schneider³⁷⁾, G. Singer¹²²⁾ und T. Taeger¹²³⁾ bedanken.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für das gute Zusammenwirken. Durch Diskussionsbeiträge und Überlassung von Chemikalien wurde die Durchführung mancher Versuche gefördert.

einem Varian-HA 100-Gerät aufgenommen. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin-Elmer IR-Spektrometer 324 und der Massenspektren ein Varian CH 7 - Gerät.

Analysen: Die C/H/N - Werte wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. B-Phenyl-Verbindungen lieferten im allgemeinen zu niedrige N-Werte. Durch Zuschläge wurde die Verbrennung nicht verbessert; der Aufschluß nach Kjeldahl brachte nur eine geringfügige Verbesserung der Werte.^{x)}

Bor wurde nach Aufschluß mit H_2SO_4 und H_2O_2 titrimetrisch bestimmt.

Halogenide wurden argentometrisch mit Hilfe eines Potentiometers erfaßt (Hillerkus Titrigraph Typ SBR 2c). Die Cl-Werte wurden manchmal durch Hydrolyseverluste bei der Einwaage beeinflusst.

Ausgangsverbindungen

Nach Literaturvorschrift wurden dargestellt:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}^{102}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}^{102}$, Triazaboradekalin $\text{H}_2\text{TABD}^{19}$, $\text{B}(\text{NMe}_2)_3^{105}$, PhBCl_2^{106} , $\text{PhB}(\text{NHMe})_2^{107}$, $\text{PhB}(\text{NH}^s\text{Bu})_2^{107}$, $\text{PhB}(\text{NHPh})_2^{112}$, $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2^{108}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}^{109}$, $(\text{Me}_2\text{SiNH})_3^{57}$, $(\text{Me}_2\text{SiNH})_4^{57}$, $(\text{Ph}_2\text{SiNH})_3^{57}$, $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3^{36}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2^{68}$, $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NH}^{50}$, $(\text{ClPh}_2\text{Si})_2\text{NH}^{57}$, $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{NH}$ und $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}^{110}$ (vgl. Kap. 1.1.1),

^{x)} dies gilt auch für die Derivate des Triazaboradekalins.

Zur Verfügung standen:

Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 , SiCl_4 , SnPh_4 , SnMe_4 , $\text{BuB}(\text{NMe}_2)_2$,
 $\text{MeB}(\text{NHät})_2$, $\text{MeN}(\text{BPhNMeSiMe}_3)_2$ ¹⁸⁾, $(\text{H}_2\text{NPPPh}_2\text{NPPPh}_2\text{NH}_2)^+\text{Cl}^-$ ¹⁰⁴⁾,
 PhPCl_2 , $\text{PhP}(\text{S})\text{Cl}_2$, $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2$, MePCl_2 , $\text{MeP}(\text{O})\text{Cl}_2$, $\text{MeOP}(\text{O})\text{Cl}_2$,
 $\text{MeP}(\text{S})\text{Cl}_2$, BCl_3 , Amine, LiBu in n-Hexan (1,52 m; vgl. S. 132)

Herr Priv.Doiz.Dr. A. Schmidpeter stellte freundlicherweise

$\text{P}_2\text{Ph}_4\text{N}_3\text{H}_2\text{BBu}_2$ ⁷¹⁾ zur Verfügung.

Chlormethyldisilazane

Reaktion von $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NH}$ mit Me_2SiCl_2 bei Raumtemperatur ^{x)}

- a) 0,50 g (3,1 mMol) Hexamethyldisilazan wurden mit 0,43 g (3,3 mMol) Me_2SiCl_2 versetzt. Nach 25 Std. hat sich quantitativ Monochlorpentamethyldisilazan 1b gebildet.
- b) 0,50 g (3,3 mMol) Hexamethyldisilazan reagierten mit 2,13 g (16,5 mMol) Me_2SiCl_2 . In $3\frac{1}{4}$ Std. quantitativ zu 1b.
- c) 0,50 g (3,1 mMol) Hexamethyldisilazan und 8,5 g (66,0 mMol) Me_2SiCl_2 setzen sich in $3\frac{1}{4}$ Std. vollständig zu 1b um.

Reaktion von $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NH}$ mit MeSiCl_3 bei Raumtemperatur

0,5 g (3,1 mMol) Hexamethyldisilazan mit 2,5 g (16,5 mMol) MeSiCl_3 setzten sich in $2\frac{1}{4}$ Std. quantitativ zu 1,1-Dichlor-tetramethyldisilazan 1d um.

Reaktion von $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NH}$ mit SiCl_4 bei Raumtemperatur

0,5 g (3,1 mMol) Hexamethyldisilazan reagierten mit 2,8 g (16,5 mMol) SiCl_4 in $3\frac{1}{2}$ Std. vollständig zu 1,1-Dichlor-tetramethyldisilazan 1e.

1-Chlor-1,1,3,3,3-pentamethyldisilazan, ^{xx)}

10 g ((62 mMol) Hexamethyldisilazan wurden mit 42 g (325 mMol) Me_2SiCl_2 versetzt und 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Bei der anschließenden Destillation gingen bei $43-44^\circ\text{C}/10$ Torr 8,4 g (74 %) 1b über. (Lit. ⁶⁾ Sdp. $70,5-72^\circ\text{C}/32$ Torr).

^{x)} Der Ablauf der Reaktionen wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch festgestellt. Die zeitliche Reproduzierbarkeit betrug etwa 10 %.

^{xx)} Soweit nicht anders angegeben, wurden Identität und Reinheit der Verbindungen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch festgestellt und kontrolliert.

1,3-Dichlor-1,1,3,3,-tetramethyldisilazan, 1c

22 g (136 mMol) Hexamethyldisilazan und 94 g (728 mMol) Me_2SiCl_2 wurden 26 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Fraktionieren destillierten 15,4 g 1c (53 %) bei 61-65°C/10 Torr. (Lit.⁶⁾ Sdp. 78-79°C/26 Torr).

1,1-Dichlor-1,3,3,3-tetramethyldisilazan, 1d

10 g (62 mMol) Hexamethyldisilazan und 45 g (301 mMol) MeSiCl_3 rührte man 15 Stdn. bei Raumtemperatur. Die anschließende Destillation erbrachte bei 51-52°C/10 Torr 9,3 g (74 %) 1d (Lit.²⁶⁾ Sdp. 64°C/20 Torr).

1,1,3-Trichlor-1,3,3,3-trimethyldisilazan, 1h

Zu 7,9 g (43,5 mMol) 1-Chlor-pentamethyldisilazan 1b wurden 32,5 g (217 mMol) MeSiCl_3 gegeben. Nach 25-stündigem Erhitzen unter Rückfluß war 1b bis auf ca. 15 % verbraucht. Nach dem Verjagen der flüchtigen Chlorsilane, die ^1H -NMR-spektroskopisch als Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 und Cl_3SiMe identifiziert werden konnten, lieferte die fraktionierte Destillation mit einer 75 cm Drehbandkolonne bei 64-66°C/10 Torr ein Gemisch aus überwiegend 1h, 1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan 1c und Tetrachlordisilazan 1f. Beim Redestillieren ließ sich 1h angereichert mit 1c (Sdp. 65-66°C/10 Torr) bzw. 1h angereichert mit 1e (Sdp. 66-68°C/10 Torr) isolieren.

Reaktionen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ mit Methylchlorsilanen bei Raumtemperatur

- a) 0,50 g (2,85 mMol) Heptamethyldisilazan wurden mit 1,9 g (14,7 mMol) Me_2SiCl_2 versetzt. Nach 30 Tagen waren 50 % des Heptamethyldisilazans verbraucht, das sich jeweils annähernd zur Hälfte zu 2b und 2c umgesetzt hatte. Nach weiteren 12 Tagen lagen 50 % 2c, 30 % 2e und 20 % Heptamethyldisilazan vor. Nach 70 Tagen war 2a vollständig zu 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan 2c umgesetzt.
- b) 0,50 g (2,85 mMol) Heptamethyldisilazan wurden mit 2,1 g (14,3 mMol) MeSiCl_3 vermennt. Nach 30 Stdn. hatten 95 % des Heptamethyldisilazans zu 1,1-Dichlorpentamethyldisilazan 2d reagiert.
- c) Zu 0,50 g (2,85 mMol) Heptamethyldisilazan wurden 2,4 g (14,3 mMol) SiCl_4 gegeben. Nach 51 Stdn. waren 95 % des Heptamethyldisilazans zu 1,1,1-Trichlor-tetramethyldisilazan 2f abgereagiert.

1-Chlor-1,1,2,3,3-Hexamethyldisilazan, 2b

- a) 8,8 g (50 mMol) Heptamethyldisilazan wurden mit 6,5 g (50 mMol) Me_2SiCl_2 versetzt. Nach 4-tägigem Erhitzen unter Rückfluß destillierten neben 1,9 g (21,5 %) Heptamethyldisilazan bei ca. 40°C/10 Torr, 1,3 g (12 %) 2c bei 69°C/10 Torr und 1,4 g (14 %) 2b bei 54-55°C/12 Torr über. (Lit.³⁵⁾ Sdp. 60-62°C/25 Torr).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ClNSi}_2$ (195,84)

Ber. Cl 18,1

Gef. Cl 18,7

b) Ein Ansatz nach a) wurde 12 Tage unter Rückfluß erhitzt.

Neben 2b und 2c fielen 2,2 g (8,4 mMol, 25 % bez. auf Si)

(Me_2SiNMe)₃ vom Sdp. 40-42°C/10⁻²Torr an (Schmp. 35°C).

(Lit. ⁵⁾ Sdp. 92-94°C/12 Torr, Schmp. 36°C).

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Si}_3$ (261,60)

Ber. C 41,45 H 10,42 N 16,05

Gef. C 41,27 H 10,23 N 15,64

1,3-Dichlor-1,1,2,3,3-pentamethyldisilazan, 2c

90,2 g (514 mMol) Heptamethyldisilazan wurden mit 174 g (1,35 Mol)

Me_2SiCl_2 versetzt. Nach zweitägigem Erhitzen unter Rückfluß wur-

den die leichtflüchtigen Chlorsilane verjagt. Die Destillation

des Rückstandes an einer Vigreux-Kolonne lieferte bei 70-71°C/10 Torr

51,9 g (74 %) 2c. (Lit. ³⁵⁾ Sdp. 30-35°C/0,5 Torr.

1,1-Dichlor-1,2,3,3,3-pentamethyldisilazan, 2d

17,5 g (100 mMol) Heptamethyldisilazan und 37,5 g (251 mMol)

MeSiCl_3 wurden vermischt. Dann wurde 5 Stdn. unter Rückfluß er-

hitzt, anschließend verjagte man die flüchtigen Chlorsilane.

Die fraktionierte Destillation des flüssigen Rückstands er-

brachte beim Sdp. 71-72°C/20 Torr 18,3 g (85 %) 2d.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NSi}_2$ (216,26)

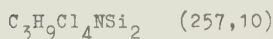
Ber. C 27,77 H 6,99 N 6,48 Cl 32,79

Gef. C 28,61 H 7,27 N 6,27 Cl 31,7

Mol.-Gew.: 215 (massenspektroskopisch; m/e 215 bez. auf ³⁵Cl und ²⁸Si).

1,1,3,3-Tetrachlor-1,2,3-trimethyldisilazan, 2e

Zu einem Gemisch von 17,5 g (100 mMol) Heptamethyldisilazan und 120 g (803 mMol) MeSiCl_3 fügte man ca. 200 mg AlCl_3 . Nach 40-tägigem Erhitzen unter Rückfluß wurden zunächst die leichtflüchtigen Chlorsilane verjagt und dann bei vermindertem Druck destilliert. Bei $78^\circ\text{C}/13$ Torr gingen 23,2 g (90 %) 2e über.

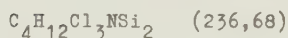


Ber. C 14,02 H 3,53 N 5,47 Cl 55,16

Gef. C 14,14 H 3,86 N 5,66 Cl 53,8

1,1,1-Trichlor-2,3,3,3-tetramethyldisilazan, 2f

21,0 g (120 mMol) Heptamethyldisilazan wurden mit 106 g (0,6 Mol) SiCl_4 versetzt und anschließend 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Chlorsilane wurden im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei $65-66^\circ\text{C}/14$ Torr destillierten 27,5 g (96 %) 2f. (Lit.²⁵) Sdp. $75-77^\circ\text{C}/27$ Torr).



Ber. C 20,30 H 5,11 N 5,92 Cl 44,94

Gef. C 19,23 H 5,58 N 6,06 Cl 45,8

Mol.-Gew.: 235 (massenspektroskopisch; m/e bez.auf ^{35}Cl und ^{28}Si).

1,3,3-Trichlor-1,1,2,3-tetramethyldisilazan, 2h

6,6 g (30,5 mMol) 1,1-Dichlor-pentamethyldisilazan 2d wurden mit 19,5 g (151 mMol) Me_2SiCl_2 5 Tage unter Rückfluß gekocht. Danach war 2d verbraucht (^1H -NMR-spektroskopisch!). Die fraktionierte Destillation erbrachte bei $88-90^\circ\text{C}/20$ Torr 4,6 g (64 %) 2h.

(NMR-spektroskopisch verunreinigt mit je ca. 8 % 2c und 2e).

$C_4H_{12}Cl_3NSi_2$ (236,68)

Ber. C 20,31 H 5,09 N 5,93 Cl 44,7

Gef. C 20,63 H 5,24 N 5,83 Cl 43,8

Mol.-Gew.: 235 (massenspektroskopisch; m/e 235 bez. auf ^{35}Cl und ^{28}Si).

Versuche zur Darstellung von 1,1,1,3,3-Pentachlor-2,3-dimethyl-
disilazan, 2i

a) Zu 4,5 g (21 mmol) 1,1-Dichlor-pentamethyldisilazan wurden 17,8 g (105 mmol) $SiCl_4$ gefügt. Nach 3 Wochen unter Rückfluß war 2d nahezu vollständig verbraucht. Die Bildung von 2i konnte nicht nachgewiesen werden (1H -NMR-spektroskopisch). Die leicht flüchtigen Chlorsilane wurden verjagt und anschließend der flüssige Rückstand destilliert. Bei 48-50°C/10 Torr fielen 2,4 g (45 %) 1,1,1-Trichlor-tetramethyldisilazan 2f (Ber. Cl 41,5 Gef. Cl 42,0) und bei 68-70°C/10 Torr ca. 0,5 g 1,1,3,3-Tetrachlordisilazan (Ber. Cl 55,3 Gef. Cl 51,0) an.

b) 7,1 g (30 mmol) 1,1,1-Trichlor-tetramethyldisilazan 2f wurden mit 22,4 g (150 mmol) $MeSiCl_3$ vermischt und 8 Wochen unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Chlorsilane wurden verjagt und der flüssige Rückstand fraktioniert destilliert. Bei 68-70°C/10 Torr fiel ein Gemisch aus unverbrauchtem 2f (44 %) Tetrachlortrimethyldisilazan 2e (40 %) und 2i (16 %) an (1H -NMR-spektroskopisch ermittelt). In einer Fraktion bei 72°C/10 Torr lag ein Gemisch von 2e (70 %) 2f und 2i (jeweils ca. 10 %) vor (1H -NMR-spektroskopisch). Eine weitere Trennung war destillativ nicht möglich.

Ringschlußreaktionen zu Disilaborazinen

Hexahydro-1,1,3,3-tetraphenyl-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-1,3-disila-9b-boraphenalen TABD ($(\text{SiPh}_2)_2\text{NH}$ 3a ^{xx)}

0,65 g (4,7 mMol) Triazaboradekalin (H_2TABD) wurden in 20 ml Benzol gelöst, auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit 5,9 ml (9,3 mMol) einer 1,52 m LiBu-Lösung in n-Hexan^{x)} versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde nach 1stdg. Rühren die milchige Suspension in einen Tropftrichter überführt und unter Rühren zu einer Lösung von 2,1 g (4,7 mMol) $(\text{ClSiPh}_2)_2\text{NH}$ in 25 ml Benzol bei 0°C getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde 20 Min. unter Rückfluß erhitzt und von der heißen Lösung das "LiCl" abgefrittet (LiCl ber. 0,4 g; gef. 0,75 g). Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisierten nach mehreren Stunden 1,3 g (2,5 mMol) farbloses, feinkristallines Disilaborazin 3a. Aus der eingeeengten Mutterlauge ließen sich weitere 0,46 g isolieren. (Ausbeute insgesamt 73 %). 3a läßt sich aus Cyclohexan und Benzol umkristallisieren. In THF ist es hierfür zu gut löslich. Schmp. 200-201,5°C (Zers. ab 179°C unter Braunfärbung).

$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BN}_4\text{Si}_2$ (516,60)

Ber. C 69,75 H 6,44 N 10,85 B 2,09

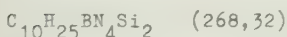
Gef. C 70,25 H 6,43 N 9,72 B 1,96

x) Bei allen Versuchen war die Konzentration der LiBu-Lösung gleich und das LiBu immer in n-Hexan gelöst. Bei den weiteren Versuchsbeschreibungen wird deshalb nur von der "LiBu-Lösung" gesprochen.

xx) Nomenklatur Lit. 42,124)

Hexahydro-1,1,3,3-tetramethyl-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-1,3-
disila-9b-boraphenalen TABD(SiMe₂)₂NH 3b

1,74 g (12,5 mMol) H₂TABD wurden mit 16 ml (25 mMol) LiBu-Lösung metalliert (s. Darst. von 3a) und zu 2,5 g (12,5 mMol) (ClSiMe₂)₂NH in 20 ml Cyclohexan bei 0°C getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde noch 18 Stdn. gerührt und anschließend der Niederschlag abgefrittet (LiCl ber. 1,15 g; gef. 1,67 g). Der nach Verjagen des Lösungsmittels anfallende farblose, feinkristalline Rückstand, der sich weder aus Cyclohexan, Benzol noch Äther umkristallisieren ließ, wurde bei 1,5 Torr mit einem Fön sublimiert. Dabei fielen 3,2 g (80 %) 3b vom Schmp. 67,5-70,5°C an.



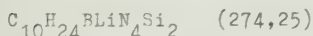
Ber. C 44,76 H 9,39 N 20,88 B 4,03

Gef. C 43,93 H 9,51 N 18,89 B 3,66

Mol.-Gew.: 268 (massenspektroskopisch; m/e 268 bez. auf ¹¹B und ²⁸Si)

Hexahydro-1,1,3,3-tetramethyl-2-lithio-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-
1,3-disila-9b-boraphenalen TABD(SiMe₂)₂NLi 3c

Zu 3,2 g (12 mMol) TABD(SiMe₂)₂NH 3b gelöst in 30 ml Cyclohexan wurden unter Rühren bei 0°C 7,7 ml (12 mMol) LiBu-Lösung getropft. Erst beim Auftauen auf Raumtemperatur schied sich farbloses TABD(SiMe₂)₂NLi 3c, das abgefrittet wurde (1,74 g; 53%). Schmp. 270°C (Zers.; ab 205°C glasartiges Aussehen).



Ber. C 43,79 H 8,82 N 20,43 B 3,94

Gef. C 41,38 H 9,29 N 20,70 B 3,72

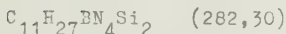
Hexahydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-
 1,3-disila-9b-boraphenalen TABD(SiMe₂)₂NMe 3d

a) Zu 0,95 g (3,5 mMol) 3c und 30 ml Äther wurden unter Rühren 0,5 g (3,5 mMol) Methyljodid getropft. Erst nach mehreren Stunden fiel LiJ aus. Nach zweitägigem Rühren wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht und anschließend der Niederschlag abgefrittet (0,11 g; 24 % des ber. LiJ). Aus dem Filtrat kristallisierte unverbrauchtes 3c, das abgefrittet wurde. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Jod- und Lithium-haltige Rückstand mit Cyclohexan behandelt und vom unlöslichen Anteil wiederum abgefrittet. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat blieben 0,2 g (20 %) 3d, das ¹H-, ¹¹B- und IR-spektroskopisch identifiziert wurde. (Vergleichsspektren lieferte das nach b) dargestellte 3d).

b) 1,4 g (9,8 mMol) H₂TABD wurden mit 12,6 ml LiBu-Lösung zur Reaktion gebracht (s.Darst. von 3a) und anschließend die erhaltene Suspension bei 0°C zu einer Lösung von 2,1 g (0,8 mMol) (ClSiMe₂)₂NMe in 40 ml Äther getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde noch 1 Tag nachgerührt. Der Niederschlag (0,59 g; 71 % der ber. LiCl-Menge) enthielt neben anderen Bestandteilen nur 51 % des eingesetzten Chlors. Deshalb wurde vom Filtrat alles Lösungsmittel verjagt, der Rückstand in Cyclohexan aufgenommen, kurzzeitig unter Rückfluß erhitzt und das Unlösliche, das wiederum Li und Cl enthielt, abgefrittet (0,48 g). Insgesamt wurden so 99 % des eingesetzten Chlors erhalten. Da sich aus dem eingeengten Filtrat keine Kristalle abschieden, wurde

das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 71-73°C/0,4 Torr destillierten 0,57 g (16 %) 3d, das in der Vorlage erstarrte, Schmp. 61-63°C.

Unterwirft man das Reaktionsgemisch direkt einer Destillation, so läßt sich die Ausbeute an 3d auf 30 % steigern.



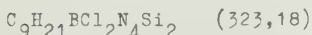
Ber. C 46,80 H 9,64 N 19,85 B 3,83

Gef. C 46,36 H 10,12 N 17,82 B 3,80

Mol.-Gew.: 282 (massenspektroskopisch; m/e 282 bez. auf ^{11}B und ^{28}Si)

Hexahydro-1,3-dichlor-1,2,3-trimethyl-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-
1,3-disila-9b-boraphenalen TABD(SiMeCl)₂NMe 3e

4,2 g (30 mMol) H₂TABD wurden mit 39 ml LiBu-Lösung metalliert (s.Darst. von 3a) und die Suspension anschließend zu einer siedenden Lösung von 7,7 g (30 mMol) (Cl₂SiMe)₂NMe in 100 ml Äther getropft. Nach Abkühlen des Gemisches wird noch 12 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt, anschließend vom Unlöslichen abgefrittet (4,1 g; LiCl ber. 2,61 g) und vom Filtrat das Lösungsmittel verjagt. Der schwach gelb gefärbte, feste Rückstand lieferte aus Toluol 4,8 g (50 %) farbloses, nadelförmiges 3e vom Schmp. 114,5-115,5°C.



Ber. C 33,45 H 6,55 N 17,34 Cl 21,94

Gef. C 32,30 H 6,66 N 16,59 Cl 22,0

Mol.-Gew.: 331,3 (osmometrisch in Benzol)

322 (massenspektroskopisch; m/e bez. auf ^{11}B , ^{28}Si und ^{35}Cl)

Hexahydro-1,1,3,3-tetrachlor-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-1,3-disila-
9b-boraphenalen $\text{TABD}(\text{SiCl}_2)_2\text{NH}$ 3f

5,9 g (43 mMol) H_2TABD wurden mit 54,3 ml (85,2 mMol) LiBu-Lösung (s.Darst. von 3a) zur Reaktion gebracht und anschließend die Suspension bei 0°C zu 12,1 g (42,6 mMol) $(\text{SiCl}_3)_2\text{NH}$ in 150 ml Äther getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde 18 Stdn. nachgerührt, der Niederschlag abgefrittet (4,91 g; LiCl ber. 3,61 g) und vom Filtrat das Lösungsmittel verjagt. Der Rückstand wurde in Cyclohexan aufgenommen und von wenig ungelöster Festsubstanz durch Abfritten befreit. Nach vollständigem Verjagen des Lösungsmittels blieben 11,4 g (32,7 mMol, 76 %) farbloses, pulvrig-kristallines 3f zurück. 3f ließ sich bei 10^{-1} Torr und 120°C Badtemperatur sublimieren. Schmp. sintert bei 152°C , Zersetzung bei 210°C unter Braunfärbung.

3f bildet in ätherischer Lösung ein 1:1 Ätheraddukt ($3f \cdot \text{OÄt}_2$) (rautenförmige Kristalle), das ^1H -NMR-spektroskopisch und analytisch identifiziert wurde.

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{BCl}_4\text{N}_4\text{OSi}_2$ (424,11)

Ber. C 28,32 H 5,47

Gef. C 26,08 H 5,68

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BCl}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ (349,99)

Ber. C 20,59 H 3,50 N 16,01 B 3,09 Cl 40,51

Gef. C 20,90 H 4,81^{x)} N 14,86 B 2,77 Cl 38,90

Mol.-Gew.: 348 (massenspektroskopisch; m/e 348 bez. auf ^{11}B , ^{28}Si u. ^{35}Cl)

^{x)} Die Disilaborazine 3f und 4 lieferten bei Wiederholung ebenso hohe H-Werte.

Möglicherweise bewirken dies Nebenprodukte, die durch Ätherspaltung etwa nach $\text{Si-Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \longrightarrow \text{Si-OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ entstehen ⁵⁰⁾.

Dekahydro-7,7,14,14-tetrachloro-1H,4H,8H,11H-3a,6a,7a,10a,13a,14a,15-heptaza-7,14-disila-6b,7b,-diborabicyclo [3,3,1] nona de:d'e' dinaphthalin (TABD)₂(SiCl₂)₂NH 4

2,7 g (19 mMol) H₂TABD wurden mit 25,5 ml (38,8 mMol) LiBu-Lösung umgesetzt (s. Darst. von 3a). Die Suspension wurde dann bei 0°C zu 2,8 g (9,7 mMol) (Cl₂Si)₂NH in 20 ml Äther getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde 18 Stdn. gerührt, danach der Niederschlag abgefrittet (1,94 g; LiCl ber. 1,64 g). Den festen Rückstand des Filtrats nahm man in Benzol auf. Nach Versetzen der Lösung mit wenig Petroläther schied sich farbloses, kristallines 4 ab. (1,5 g, 37 %). Schmp. 175-176°C (Zers.).

C₁₂H₂₅F₂Cl₂N₇Si₂ (416,08)

Ber. C 34,64 H 6,06 B 5,19 Cl 17,04

Gef. C 35,27 H 6,90^{x)} B 5,1 Cl 18,3

Mol.-Gew.: 415 (massenspektroskopisch; m/e 415 bez. auf ¹¹B, ³⁵Cl und ²⁸Si) ^{xx)}

Fluorierung von TABD(SiCl₂)₂NH 3f mit SbF₃

Eine auf -70°C gekühlte Lösung von 2,1 g (6 mMol) 3f in 15 ml Äther wurde unter Rühren portionsweise mit 1,43 g (8 mMol) SbF₃ versetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde noch 1 Tag nachgerührt und dann der Feststoff abgetrennt. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit, der feste Rückstand in Benzol aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile wiederum abgefrittet.

^{xx)} M⁺ 415 (100); ein nicht identifiziertes Nebenprodukt liefert eine weitere Signalgruppe bei m/e 553 (30), die annähernd ein Isotopenmuster liefert, das 4 Cl-Atomen entspricht.

x) s. Fußnote S. 136

Diese Prozedur wurde ein zweitesmal durchgeführt. Insgesamt ließen sich so 1,74 g eines Feststoffes isolieren, der kein reines SbCl_3 darstellte (SbCl_3 ber. 1,82 g). Aus der klaren benzolischen Lösung schieden sich 0,39 g farblose Kristalle ab, die vermutlich ein Gemisch von Verbindungen verschiedenen Substitutionsgrades darstellen (Ber. F 26,74 Gef. F 16,4 Cl 27,5) d.h. F : Cl = 1 : 0,55 .^{x)} Schmp. 156-159°C (Zers. unter Braunfärbung).

1,2,2,3,4,4,5-Heptamethyl-6-phenyl-6-bora-2,4-disila-1,3,5-triazacyclohexan 5a

4,9 g (33,5 mMol) $\text{PhB}(\text{NHMe})_2$ in 100 ml Äther wurden bei -68°C mit 43,2 ml (67 mMol) LiBu-Lösung metalliert und die Suspension mit 200 ml Äther verdünnt. Hierzu wurden unter Kühlung auf -68°C 7,2 g (34 mMol) $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{NMe}$ gelöst in 90 ml Äther, getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur entfernte man den abgeschiedenen Niederschlag (4,5 g; LiCl ber. 2,84 g). Aus dem zähflüssigen Rückstand des Filtrats destillierte bei 78-80°C/0,4 Torr verunreinigtes 5a, das in der Vorlage teilweise erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Petroläther fielen 2,7 g (27,4 %) 5a an. Schmp. 56°C (Lit. ¹⁹⁾Schmp. 59°C).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{BN}_3\text{Si}_2$ (291,35)

Ber. C 53,59 H 8,99 N 14,42 B 3,71

Gef. C 53,01 H 8,73 N 11,7 B 3,41

Mol.-Gew.: 329 (osmometrisch in Benzol)

291 (massenspektroskopisch; m/e bez. auf ¹¹B und ²⁸Si).

^{x)} F wurde mit CaCl_2 -Lösung gefällt. Das überschüssige Ca wurde mit 0,1 M Titriplex-III-Lösung bestimmt ¹²⁰⁾.

1,2,2,4,4,5-Hexamethyl-6-phenyl-6-bora-2,4-disila-1,3,5-
triazacyclohexan 5b

2,3 g (23 mMol) $\text{PhB}(\text{NMe})_2$ wurden mit 29,6 ml (46 mMol) Li-Bu-Lösung metalliert (s. Darst. von 5a) und dann mit 4,65 g (23 mMol) $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{NH}$ umgesetzt und direkt destilliert. Die Destillation erbrachte bei $41-55^\circ\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$ 2 g (31 %) 5b. Erst nach zweimaligem Redestillieren wurde bei $63^\circ\text{C}/0,1\text{ Torr}$ reines 5b erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{Si}_2$ (277,33)

Ber. C 51,97 H 8,72 N 15,15

Gef. C 52,26 H 9,22 N 13,41

Mol.-Gew.: 277 (massenspektroskopisch; bez. auf ^{11}B und ^{28}Si).

2,2,3,4,4-Pentamethyl-1,5,6-triphenyl-6-bora-2,4-disila-1,3,5-
triazacyclohexan 5c

Zu 4 g (15 mMol) $\text{PhB}(\text{NPh})_2$ in 150 ml Toluol wurden bei -40°C unter Rühren 20 ml (29,4 mMol) einer 1,47 m ätherischen LiCH_3 -Lösung getropft. Das entstehende Methan wurde in einer Gasbürette aufgefangen: 650 ml (ber. 658 ml). Nach Beendigung der Metallierungsreaktion wurden zur klaren Lösung unter Rühren bei -40°C 3,3 g (14,7 mMol) $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{NMe}$, gelöst in 150 ml Toluol, tropfenweise zugegeben. Erst beim Auftauen auf Raumtemperatur setzte bei ca. 0°C Niederschlagsbildung ein. Nach 13 stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgefrittet (4,2 g; LiCl ber. 1,25 g). Durch Einengen des Filtrats wurden vier Fraktionen isoliert. Während die erste Fraktion nicht identifiziert werden konnte, sie enthielt noch LiCl , bewiesen

die analytischen und spektroskopischen Daten, daß die zweite Fraktion Hexaphenylborazin war: Schmp. 405°C (Lit. ⁵⁾ $413-415^{\circ}\text{C}$). Die dritte Fraktion bestand aus 0,85 g (14 %) ockerfarbenem, feinkristallinen 5c, das bei $160^{\circ}\text{C}/0,5$ Torr sublimierbar ist: Schmp. $123-124^{\circ}\text{C}$. Die vierte Fraktion war ein untrennbares Gemisch aus 5c mit einer nicht identifizierten Verbindung.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{BN}_3\text{Si}_2$ (415,49)

Ber. C 66,49 H 7,28 N 10,11 B 2,60

Gef. C 64,84 H 7,44 N 8,07 B 2,51

Mol.-Gew.: gef. 391 (osmometrisch in Aceton).

2,2,3,4,4,6-Hexamethyl-1,5-diäthyl-6-bora-2,4-disila-1,3,5-triazacyclohexan 5d

2,7 g (24 mMol) $\text{MeB}(\text{NHät})_2$ in 150 ml Äther wurden bei -68°C mit 30,6 ml (47,4 mMol) LiBu-Lösung metalliert (hierbei entstand kein Niederschlag) und anschließend tropfenweise mit 5,1 g (23,7 mMol) $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{NMe}$, gelöst in 100 ml Benzol, versetzt. LiCl begann bei ca. -10°C auszufallen. Ohne den abgeschiedenen Feststoff abzutrennen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei $40-43^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr destillierte ein Gemisch aus 5d und $(\text{MeBNät})_3$ im Mengenverhältnis 4:1, das auch durch Redestillation nicht getrennt werden konnte.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BN}_3\text{Si}_2$ (257,34) Mol.-Gew.: 257 (massenspektroskopisch; m/e 257 bez. auf ^{11}B und ^{28}Si)

Versuch zur Darstellung von 2,2,4,4-Pentamethyl-1,5-sec.butyl-
6-phenyl-6-bora-2,4-disila-1,3,5-triazacyclohexan 5e

a) 10 g (43 mMol) Bis (sec. butylamino)phenylboran in Äther wurde bei -53°C mit ätherischer LiMe-Lösung umgesetzt, wobei sich ein Feststoff bildete. Es konnten nur 1,17 (61 %) Ltr. der erwarteten Methanmenge in einer Gasbürette aufgefangen werden. Das "Metallierungsprodukt" (beim Zutritt von O_2 färbte sich das Reaktionsgemisch tiefrot, nach einiger Zeit verschwand die Färbung wieder) wurde bei -53°C tropfenweise mit 8,7 g (43 mMol) $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{NH}$ versetzt. Der Niederschlag wurde abgefrittet (5,0 g; ber. LiCl 3,6 g). Bei weiterem Einengen des Filtrats bildete sich erneut ein Niederschlag (A), der wiederum abgefrittet wurde. Beim Behandeln dieses Niederschlags mit Benzol blieb ein Feststoff, der abfiltriert und verworfen wurde. Aus dem Filtrat kristallisierte beim Einengen wenig $(\text{PhBNBu}^{\text{S}})_3$. Schmp. $154-156^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{B}_3\text{N}_3$ (477,12)

Ber. C 75,52 H 8,87 N 8,80

Gef. C 70,83 H 8,79 N 8,07

^1H -NMR-Daten von $(\text{PhBNBu}^{\text{S}})_3$ in CH_2Cl_2 ; Standard iTMS:

$\delta^1\text{H}$ (ppm)	Zuordnung	Flächenverhältnis gef.	ber.
-0,94	$^{\text{S}}\text{Bu}$ Multipl.	26,7	24
-3,15	CH Sext.	3,0	3
-7,3	C_6H_5 Multipl.	16,4	15

Das beim Abfritten des Niederschlags (A) erhaltene Filtrat wurde weiter eingeeengt. Es bildete sich ein farbloser Feststoff (B), der abgefrittet wurde. (B) ist in Benzol und Chloroform unlöslich.

(B) löst sich dagegen in Acetonitril in exothermer Reaktion. Aus dieser Lösung kristallisieren beim Einengen farblose, durchsichtige Kristalle (C), die beim Abfritten verwittern: Schmp. 120°C Zers..

(B) löst sich auch sehr gut in Aceton ($\delta^1\text{H}$: -1,33 ppm (4,8), -2,98 ppm (1,8), -5,2 ppm (1,0)).

Analyse (B) C 2,73 H 1,02 N 0,37 Cl 38,2 B --

Analyse (C) C 33,19 H 5,09 N 8,82 Cl 23,7 B --

Atomverhältnis für (C) C : H : N : Cl = 4,1 : 4,7 : 0,9 : 1

b) Die Metallierung des Bis(sec-butylamino)phenylborans erfolgte wie oben. Das Disilazan $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{NH}$ wurde nun bei -18°C zuge-
tropft. Aus der klaren Lösung fiel bei -2°C ein Niederschlag aus,
der abgefrittet wurde (2,9 g; ber. LiCl 2,2 g). Beim Einengen des
Filtrats schied sich weiterer Li und Cl enthaltender Niederschlag
ab, der keine Ähnlichkeit mit (B) bei a) besaß. Er wurde abge-
frittet und das Filtrat fraktioniert destilliert. Eine Fraktion
bei $68^{\circ}\text{C}/0,4$ Torr konnte nicht identifiziert werden ($\delta^1\text{H}$: -0,1 (2,5),
-0,32 (0,8), -1,05 (11,0), -2,9 (1,0), -3,36 (0,8), -7,2 (3,0) ppm;
ohne Lgm.; $\delta^{11}\text{B}$ -33,0 ppm;

Analyse: C 63,27 H 10,94 N 10,12

Atomverhältnis: C : H : N = 6 : 12,4 : 0,8.

(Chlorsilylamino)borchlorideReaktion von 1,1,-Dichlor-1,2,3,3,3-pentamethyldisilazan mit PhBCl_2

Zu 14 g (65 mMol) $\text{Cl}_2\text{MeSi-NMe-SiMe}_3$ wurden 10,3 g (65 mMol) PhBCl_2 getropft und 19 Std. unter Rückfluß erhitzt. Zu diesem Zeitpunkt waren ca. 70 % des Disilazans verbraucht ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). N-Dichlormethylsilyl-N-methyl-aminophenylchlorboran 6a und N-Trimethylsilyl-N-methyl-aminophenylchlorboran 6b waren in annähernd äquimolaren Mengen zu je 35 % entstanden. Die flüchtigen Chlorsilane wurden im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Aus der Fraktion bei Sdp. $50-70^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr kristallisierten farblose Nadeln, die abgefrittet und als B, B', B''-Triphenyl-N, N', N''-trimethylborazin erkannt wurden. Schmp. 270°C ; Lit.⁵) $276-277^\circ\text{C}$. (Ber. C 71,95 H 6,85 N 15,02 Gef. C 73,20 H 6,52 N 10,78). Trotz mehrmaliger Redestillation ließen sich die im Filtrat vorliegenden Silylaminoborane 6a und 6b nicht vollständig voneinander trennen.

$^1\text{H-NMR}$ -Daten (ohne Lösungsmittel, Stand. iTMS) von:

$\delta^1\text{H}$ -0,4 ppm $\text{SiMe}(2,7)$; -3,0 ppm $\text{NMe}(3,0)$

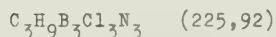
$\delta^1\text{H}$ -0,1 ppm $\text{SiMe}_3(8,9)$; -2,82 ppm $\text{NMe}(3,0)$

$\delta^{11}\text{B}$ -40,8 ppm bez. auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OAt}_2$

Reaktion von 1,1-Dichlor-1,2,3,3,3-pentamethyldisilazan mit At_2NBCl_2

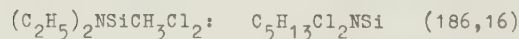
Zu 13,8 g (64 mMol) $\text{Cl}_2\text{MeSi-NMe-SiMe}_3$ wurden 9,8 g (64 mMol) At_2NBCl_2 getropft und anschließend 5 Std. unter Rückfluß er-

hitzt. Ca. 70 % der Ausgangsverbindung waren hiernach verbraucht ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch überprüft). Im Wasserstrahlvakuum wurden die flüchtigen Chlorsilane abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Die Fraktion bei $50^\circ\text{C}/12$ Torr, die auch $\text{Cl}_2\text{MeSi-NMe-SiMe}_3$ enthielt, lieferte bei der Redestillation bei $56^\circ\text{C}/15$ Torr ca. 7 g (60 %) $\text{Ät}_2\text{NSiMeCl}_2$. Bei $36^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr destillierte eine farblose Flüssigkeit über, die im gekühlten Teil der Destillationsapparatur kristallisierte: Schmp. $154\text{--}156^\circ\text{C}$. Dieses Produkt wurde als B, B', B"-Trichlor-N, N', N"-trimethylborazin identifiziert (Schmp. $154\text{--}156^\circ\text{C}$; Lit. ⁵⁾ $162\text{--}164^\circ\text{C}$). ^{11}B -31,7 ppm; Lit. ¹²⁾ -31,2 ppm.



Ber. C 15,95 H 4,02 N 18,60 Cl 47,08

Gef. C 16,82 H 4,31 N 16,94 Cl 45,2



Ber. C 32,26 H 7,04 N 7,52 Cl 38,09

Gef. C 31,81 H 7,19 N 6,27 Cl 38,7

$\delta^1\text{H}$ -Daten (ohne Lösungsmittel, iTMS): -0,83 ppm $\text{SiMe}(3,0)$;

-1,15 ppm $\text{NCH}_2\text{CH}_3(6,0)$; -3,05 ppm $\text{NCH}_2(4,0)$

Reaktion von Cyclosilazanen mit PhBCl_2

2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenyl-2,4-disila-6-bora-1,3,5-
triazacyclohexan 7

Zu einer Lösung von 15,0 g (51 mMol) Octamethylcyclotetrasilazan in 150 ml n-Pentan^{x)} wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 8,1 g (51 mMol), in 20 ml n-Pentan gelöstes PhBCl_2 , innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Bereits bei Beginn des Zutropfens setzte die Niederschlagsbildung ein. Nach Beendigung wurde noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann der Niederschlag abgefrittet (1,5 g NH_4Cl , 28,1 mMol). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde unter verringertem Druck fraktioniert destilliert: bei $80^\circ\text{C}/14$ Torr gingen 3,6 g (17,8 mMol) 1,3-Dichlortetramethyldisilazan und bei $72^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 3,7 g (15,1 mMol) 7 über. 7 kristallisierte in der Vorlage durch, Schmp. $71-73^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BN}_3\text{Si}_2$ (249,27)

Ber. C 48,18 H 8,09 N 16,86 B 4,34

Gef. C 46,62 H 7,99 N 14,54 B 4,04

Mol.-Gew.: gef. 257 (osmometrisch in Benzol)

249 (massenspektroskopisch; m/e 249 bez. auf ^{11}B und ^{28}Si).

Die entstandene NH_4Cl -Menge (28,1 mMol) fordert entsprechend der Interpretation des Reaktionsgeschehens (s. Gl. (53) S. 48) 84,3 mMol HCl .

x)

Die Reaktion kann auch in Toluol durchgeführt werden.

Bezogen auf die eingesetzte PhBCl_2 -Menge (51,2 mMol) bleiben nur 9,05 mMol PhBCl_2 (17,6 %) für die direkte Ringverengung. Die Ausbeute an 7 (15,1 mMol) beträgt aber 29,6 % als Folge von Umsetzungen nach (53a). Diesen Verhältnissen genügt am besten die empirisch ermittelte Stöchiometrie der Gleichung (54). Entsprechend (54) wurden 95,5 % NH_4Cl erfaßt. Die analytisch ermittelte Zusammensetzung des Rückstandes genügt (54) ebenfalls recht gut.

Rückstand: Gef. C 47,11 H 6,88 N 10,20

Atomverh.: Gef. C : H : N = 15,1 : 26,4 : 2,8

Ber. C : H : N = 13,6 : 28,5 : 2,8

Reaktion von Nonamethylcyclotrisilazan mit PhBCl_2

Zu 1,3 g (4,6 mMol) Nonamethylcyclotrisilazan in 65 ml Toluol wurden unter Rühren 1,4 g (9,2 mMol) PhBCl_2 getropft. Nach dem Abklingen der schwach exothermen Reaktion wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Lösungsmittels bei Normaldruck wurde stehen gelassen (Me_2SiCl_2 konnte nicht nachgewiesen werden). Im Kühlschrank kristallisierte B,B',B''-Triphenyl-N,N',N''-trimethylborazin aus, das abgefrittet wurde (0,45 g, 42 %; Schmp. 268 °C, Lit.⁵) 276-277 °C). Die Destillation des Filtrats lieferte ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziertes Gemisch aus $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$ und $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$. Es blieb ein nicht flüchtiger farbloser Rückstand, der keinen Hinweis auf das Vorhandensein von Silaborazinen lieferte.

Reaktion von Hexamethylcyclotrisilazan mit PhBCl_2

Zu 2,2 g (10 mmol) Hexamethylcyclotrisilazan wurden 1,6 g (10 mmol) PhBCl_2 getropft. Bei der stark exothermen Reaktion (es wurde auf 15°C gekühlt) trübte sich das Reaktionsgemisch. Nach dem Abklingen der Reaktion wurden 10 ml n-Pentan zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Es bildeten sich farblose Nadeln, die abgefrittet wurden und als B,B',B''-Triphenylborazin identifiziert wurden. Schmp. 180°C ; Lit. ⁵⁾ $183\text{--}185^\circ\text{C}$, Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert. 1,3-Dichlortetramethyldisilazan wurde ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert. Der nicht flüchtige Rückstand konnte nicht identifiziert werden.

2,2-Dimethyl-4,6-diphenyl-4,6-dibora-2-sila-1,3,5-triazacyclohexan 8

a) Zu einer Lösung von 34,2 g (156 mmol) Hexamethylcyclotrisilazan in 600 ml Benzol wurden langsam 19,8 g (125 mmol) PhBCl_2 getropft. Nach Beendigung des Zutropfens und dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Bei $73^\circ\text{C}/11$ Torr wurden 12 g 1,3-Dichlortetramethyldisilazan (47 % bez. auf Cl) erhalten. Im Ölpumpenvakuum gingen in einer Kurzwegdestillationsapparatur bei $130^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr 5,2 g (29 % bez. auf B) Silaborazin 8 und bei $140^\circ\text{--}170^\circ\text{C}$ 8,1 g (26 % bez. auf B)

Disilaborazin 7 über. Das in der Vorlage erstarrte 8 wurde aus n-Heptan umkristallisiert und fiel hierbei in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 98-101°C an.

$C_{14}H_{19}B_2N_3Si$ (279,03)

Ber. C 60,26 H 6,86 N 15,06 B 7,75

Gef. C 58,29 H 6,73 N 14,05 B 6,8

Mol.-Gew.: 279 (massenspektroskopisch; bez. auf ^{11}B und ^{28}Si).

b) Zu 23 g (145 mMol) $PhBCl_2$ in 1 Ltr. Benzol wurden unter kräftigem Rühren 16 g (73 mMol), in 300 ml Benzol gelöstes Cyclotrisilazan getropft. Nach 36-stdg. Rühren bei RT wurde das Benzol im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Aus dem in der Hitze in n-Heptan gelöstem Rückstand kristallisierten 5,5 g (32 %) B,B',B''-Triphenylborazin. Schmp. 181°C, Lit. ⁵⁾ 183-185°C. Der beim Eindampfen erhaltene feste Rückstand lieferte beim Destillieren im Hochvakuum in einer Kurzwegdestillationsapparatur 5,3 g (26 %) 8, Schmp. 99°C.

Der Destillationsrückstand ist entweder das Borazinderivat..

B,B',B''-Triphenyl-N-chlordimethylsilyl-borazin oder B,B'-Diphenyl-B''-chlor-N-dimethylphenylsilyl-borazin 10a bzw. 10b (δ^1H - und $\delta^{11}B$ -Daten, Lgm. CH_2Cl_2 , iTMS: -0,07 SiMe(6,0), -7,6 BPh(20,0); $\delta^{11}B$ -36,8 ppm).

$C_{20}H_{23}B_3ClN_3Si$ (401,39)

Ber. C 59,85 H 5,78 N 10,47 B 8,08 Cl 8,83

Gef. C 55,66 H 5,99 N 10,15 B 5,98 Cl 8,07

Mol.-Gew.: 401 (massenspektroskopisch; m/e 401 bez. auf ^{11}B und ^{35}Cl).

B,B',B''-Triphenylborazin

0,72 g (2,6 mMol) $\text{HN}(\text{BPhNH})_2\text{SiMe}_2$ ⁸ wurden in 10 ml Toluol gelöst und mit 0,45 g (2,8 mMol) PhBCl_2 versetzt und das Gemisch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand im Hochvakuum unter gelindem Erwärmen getrocknet. Er bestand aus 0,65 g (81 %) B,B',B''-Triphenylborazin. Schmp. 183°C , Lit.⁵⁾ $183\text{--}185^\circ\text{C}$.

Reaktion von Hexamethylcyclotrisilazan mit MeBBR_2

Zu 5 g (27 mMol) MeBBR_2 in 200 ml Benzol wurden unter Rühren (Aussenkühlung ca. 15°C) 2,9 g (13,5 mMol) Cyclotrisilazan, gelöst in 50 ml Benzol, zugetropft. Die stark exotherme Reaktion bildete sofort einen gelblichen Niederschlag. Es wurde noch 36 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und ohne Abfrüten des Niederschlags der Rückstand destilliert. Bei $120^\circ\text{C}\text{--}140^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$ und $40\text{--}50^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ Torr}$ ging ein Gemisch aus Hexamethylborazin ($\delta^{11}\text{B}$ -34,7 ppm, Lit.¹²¹⁾ -35,8 ppm) und 1,3-Dibromtetramethyldisilazan, bei $83\text{--}95^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$ über (Ber. Br 55,0 % Gef. 57,6 %). Silaborazine ließen sich nicht nachweisen.

x) Die ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgte Reaktion zeigte, daß quantitativ Me_2SiCl_2 entstanden war.

Monosilaborazine

Bis[bis(dimethylamino)borylmethylamino]dimethylsilan 12 ^{x)}

Zu 24,5 g (207 mMol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$ in 120 ml Toluol^{xx)} wurden bei -40°C 26,4 ml (414 mMol) LiBu-Lösung unter Rühren zugeotropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wurde auf 0°C aufgetaut, in einen Tropftrichter mit Kühlmantel überführt und nun unter Rühren zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von 55,6 g (414 mMol) $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ in 150 ml Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde in mehreren Stdn. auf RT aufgetaut und anschließend vom ausgefallenen LiCl (20,2 g; 105%) durch Abfiltrieren befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels im WV destillierten aus dem flüssigen Rückstand 28,2 g (43,2 %) 12 bei $84-86^\circ\text{C}/\text{HgV}$ über, das in der Vorlage kristallisierte. 12 ließ sich gut aus Benzol umkristallisieren, wobei es schön ausgebildete, rautenförmige Plättchen vom Schmp. $44-46^\circ\text{C}$ bildet.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_6\text{Si}$ (314,17)

Ber. C 45,88 H 11,55 N 26,75 B 6,88

Gef. C 45,27 H 11,73 N 26,23 B 6,62

Mol.-Gew.: gef. 297 (osmometrisch in Aceton)

^{x)} 10 g (85 mMol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$ wurden mit 48,2 g (337 mMol) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ 13 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation wurden bei $35-40^\circ\text{C}/13$ Torr 8 g $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$, bei $43-48^\circ\text{C}/14$ Torr 34 g $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ erhalten. Beide Fraktionen enthielten nicht identifizierte Beimengungen (^1H -NMR-spektroskopisch). Der Destillationsrückstand enthielt keinen Hinweis auf 12 und wurde verworfen. Kochen in Benzol führte zu demselben Ergebnis. (Forts.s.S. 151)

^{xx)} s.S. 151

1,2,2,3-Tetramethyl-4,6-dimethylamino-5-benzyl-1,3,5-triaza-
2-sila-4,6-diboracyclohexan 13

Zu einer Lösung von 16,8 g (53 mMol) 12 in 1 Ltr. Benzol wurden bei 40°C unter kräftigem Rühren 5,7 g (53 mMol) $C_6H_5CH_2NH_2$ getropft. Es setzte sofort Gasentwicklung (Me_2NH) ein. Nach beendeter Zugabe wurde 56 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei bei freier werdendes Me_2NH mit Hilfe eines schwachen N_2 -Stromes aus dem Reaktionsgefäß getrieben und in abgemessener, vorgelegter 1 n HCl absorbiert wurde. Durch Titration ließ sich der Reaktionsfortschritt ermitteln. Insgesamt wurden 76 mMol (82 %) der theoretisch möglichen Me_2NH -Menge erfaßt. Nach Entfernen des Benzols destillierten aus dem zähflüssigen Rückstand bei 92-103°C/HgV 4,7 g einer gelben Flüssigkeit, die sich als stark verunreinigtes 13 erwies. Die Redestillation erbrachte bei 95-100°C/HgV 1,4 g farbloses, flüssiges, noch etwas verunreinigtes 13, das bei -30°C kristallisierte. Umkristallisieren xxx) aus Benzol lieferte 0,9 g (5,1 %) reines 13.

Forts.v.S.150

Erhitzt man $Me_2Si(NHMe)_2$ und $B(NMe_2)_3$ im Molverhältnis 1:2 in Pyridin 14 Stdn. unter Rückfluß, so tritt Reaktion ein. Man erhält bei der fraktionierten Destillation des RG bei 98°C/760 Torr vor allem Pyridin, bei 20-40°C/17 Torr $Me_2Si(NHMe)_2$ und $B(NMe_2)_3$ und bei 96-99°C/17 Torr eine nicht identifizierte Flüssigkeit. Die Bildung von 12 konnte nicht nachgewiesen werden.

xx) Verwendung von Petroläther als Lösungsmittel, Metallierung bei 0°C und Zugabe des $(Me_2N)_2BCl$ zum Metallierungsprodukt führt nicht zu 12.

xxx) Zum Abfritten der Kristalle wurde eine Fritte mit Kühlmantel verwendet.

vom Schmp. 31-32°C.

$C_{15}H_{31}B_2N_5Si$ (331,15)

Ber. C 54,41 H 9,44 N 21,15

Gef. C 53,29 H 8,67 N 17,77

Mol.-Gew.: 331 (massenspektroskopisch; m/e 331 bez. auf ^{11}B und ^{28}Si)

Versuch zur Darstellung von 1,2,2,3-Tetramethyl-4,6-dimethyl-
amino-5-phenyl-1,3,5-triaza-2-sila-4,6-diboracyclohexan

Zu 2,2 g (7 mMol) 12 in 75 ml Benzol wurden 0,7 g (7 mMol) Anilin gegeben und das RG 13 Std. in einem schwachen N_2 -Strom unter Rückfluß gekocht. Entstehendes Me_2NH konnte in vorgelegter 1 n HCl absorbiert werden. In 13 Std. war kein Me_2NH freigesetzt worden. Aus dem Rückstand nach Verjagen des Lösungsmittels sublimierte bei ca. 100°C 60 % des eingesetzten 12. Der Sublimationsrückstand wurde nicht identifiziert. Im 1H -NMR-Spektrum des Rückstandes ließ sich das Silaborazin nicht erkennen.

Versuch zur Darstellung von 1,2,2,3-Tetramethyl-4,6-dimethyl-
amino-5-^tbutyl-1,3,5-triaza-2-sila-4,6-diboracyclohexan

0,4 g (5,5 mMol) tert. $C_4H_9NH_2$ wurden in 25 ml Benzol mit 1,7 g (5,4 mMol) 12 versetzt und 64 Std. unter Rückfluß gekocht. Das 1H -NMR-Spektrum läßt nach dieser Zeit im Reaktionsgemisch keine Veränderung erkennen.

1,2,2,3,5-Pentamethyl-4,6-di-n-butyl-1,3,5-triaza-2-sila-
4,6-diboracyclohexan 14b

9,7 g (62 mmol) n-BuB(NMe₂)₂ wurden mit 3,7 g (31 mmol) Me₂Si(NHMe)₂ 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Heizpilz, ca. 130°C). Nach dieser Zeit war die Aminentwicklung abgeklungen. Die fraktionierte Destillation ergab bei 75-76°C/20 Torr und bei 64-99°C/0,2 Torr jeweils farblose Flüssigkeiten die redestilliert wurden. Bei 61-63°C/12 Torr wurde wenig BuB(NHMe)NMe₂, bei 43°C/10⁻²Torr ca. 1 g ¹H-NMR-spektroskopisch nicht identifizierbares Produkt und bei 76-80°C/10⁻²Torr 1,8 g (20,6 %) farbloser 14b erhalten.
 n-BuB(NHMe)NMe₂: δ ¹H, ohne Lgm., Stand. iTMS: -0,9 ppm BC₄H₉ (9,0)
 -2,52 ppm NHCH₃ (3,0), -2,69 ppm N(CH₃)₂ (6,7)

C₇H₁₉BN₂ (142,05)

Ber. C 59,19 H 13,48 N 19,72

Gef. C 60,09 H 14,31 N 19,13

C₁₃H₃₃B₂N₃Si (281,13)

Ber. C 55,54 H 11,83 N 14,95 B 7,69

Gef. C 55,83 H 12,05 N 15,15 B 7,13

Mol.-Gew.: gef. 258 (kryoskopisch in n-Hexan)

281 (massenspektroskopisch; m/e 281 bez. auf ¹¹B und ²⁸Si).

1,2,2,3,4,5,6-Heptamethyl-1,3,5-triaza-2-sila-4,6-
diboracyclohexan 14a

Wie im vorstehenden Versuch wurde unter denselben Bedingungen 10 g (88 mMol) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ mit 10,4 g (88 mMol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$ umgesetzt. Die fraktionierte Destillation ergab bei 96-100°C/760 Torr ein Produktgemisch, das aufgrund des ^{11}B -NMR-Signales ($\delta^{11}\text{B}$ -31,6 ppm) und des Sdp. $\text{MeB}(\text{NHMe})_2$ enthält (Lit.⁴⁶) $\delta^{11}\text{B}$ -31,7 ppm, Sdp. 38°C/100 Torr). Bei 96°C/11 Torr destillierten 3,2 g (36,4 % ber. B) farbloses 14a.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_3\text{Si}$ (196,97)

Ber. C 42,68 H 10,75 N 21,33 B 10,97

Gef. C 42,47 H 10,18 N 20,78 B 9,62

Mol.-Gew.: 197 (massenspektroskopisch; m/e 197 bez. auf ^{11}B und ^{28}Si).

Cycloboraphosphazene

Die Cycloboraphosphazene 16c-16f wurden nach den Vorschriften von Sherif und Schmulbach in mehreren Ansätzen dargestellt.

Bei allen Umsetzungen wurden die Reaktanden in den in der Literatur angegebenen Mengen eingesetzt.

Das Rohprodukt 16f liefert beim Umkristallisieren aus Nitrobenzol/n-Pentan kein 16f (Schmp. 336-340°C, Lit. 340°C;

Ber. Cl 15,2 Gef. 9,3).

Reaktion von 16e mit PhBCl_2

224 mg (0,4 mMol) 16e ($\delta^{11}\text{B}$ -28,6 ppm) wurden in einem NMR-Röhrchen mit 1 ml CH_2Cl_2 aufgeschlemmt. Zu dieser Suspension

wurden 65 mg (0,4 mmol) PhBCl_2 in 0,5 ml CH_2Cl_2 gegeben. Es wurde kurz umgeschüttelt, wobei sofortige Aufklärung des Reaktionsgemisches eintrat. Das nun aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum lieferte ein Signal bei -10,5 ppm.

Analytische Ergebnisse und Schmelzpunkte der Cycloboraphosphazene

Verbindung	Analysen				Schmp. °C	Schmp. °C Lit. ¹⁷⁾
	C	H	N	Cl		
<u>16e</u> ($\text{Ph}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{BCl}$)Cl (496,14)	Ber. 58,10 Gef. 55,38	4,43 5,33	8,46 7,35	14,29 12,4	280	302-304
<u>16d</u> ($\text{Ph}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{BCl}$) BCl_4 (613,34)	Ber. 46,99 Gef. 44,40	3,62 3,97	6,85 6,19	28,90 27,7	193-198	204
<u>16e</u> ($\text{Ph}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{BPh}$)Cl (537,78)	Ber. 67,60 Gef. 66,92	5,05 5,27	7,81 7,22	6,59 6,88	290-300	323-325
<u>16f</u> ($\text{Ph}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{BPh}$) PhBCl_3 (696,59)	Ber. 62,07 Gef. 60,55	4,63 4,61	6,03 5,63	15,27 13,3	300	340

N-SilylphosphazaneN-Trimethylsilyl-N-methyl-phenylchlorphospha(III)azan 19a ^{x)}

Zu 10 g (57 mMol) Heptamethyldisilazan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 10,2 g (57,2 mMol) PhPCl_2 getropft. Das sich gelb färbende Reaktionsgemisch wurde 12 Tage gerührt und anschließend das entstandene Me_3SiCl im Wasserstrahlvakuum verjagt. Der zähflüssige gelbe Rückstand wurde einer Vakuumdestillation unterworfen (die Dest.Apparatur war über Schläffe mit einer HV-Apparatur verbunden). ^{xx)} Bei $45-47^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ gingen 1,1 g (8 %) farbloses, flüssiges 19a über. Es blieb ein gelber, in Methylenchlorid gut löslicher Rückstand, der nicht identifiziert wurde ($\delta^{31}\text{P}$ -106 ppm, Multipl.; Gef.Cl 4,3%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClBPSi}$ (245,77)

Ber. C 48,87 H 6,97 N 5,70 Cl 14,43

Gef. C 48,66 H 7,01 N 6,04 Cl 14,1

Mol.-Gew.: 245 (massenspektroskopisch; m/e 245 bez. auf ^{35}Cl und ^{28}Si).

N-Trimethylsilyl-N-methyl-chlormethoxyoxophospha(V)azan 19b

a) Zu 39,5 g (265 mMol) Phosphorsäuremethylesterdichlorid wurden bei RT 15,4 g (88 mMol) Heptamethyldisilazan getropft. Nach dem

x) Nomenklatur Lit. ¹²⁾

xx) Bei allen folgenden Phosphazansynthesen erfolgte die Destillation wie beschrieben.

Abklingen der mäßig exothermen Reaktion wurde 60 Stdn. bei RT nachgerührt und anschließend das entstandene Me_3SiCl im Wasserstrahlvakuum verjagt. Bei der fraktionierten Destillation des Rückstandes wurden bei $64^\circ\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$ 12,5 g (65 %) farbloses, flüssiges 19b erhalten.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{ClNO}_2\text{PSi}$ (215,69)

Ber. C 27,84 H 7,01 N 6,49 Cl 16,44

Gef. C 27,74 H 7,26 N 7,01 Cl 16,7

Mol.-Gew.: 215 (massenspektroskopisch; m/e 215 bez. auf ^{35}Cl und ^{28}Si).

b) Beim Erhitzen von 19b auf 70°C tritt Gasentwicklung und Me_3SiCl -Bildung ein. Nach 22-stündigem Erhitzen hatte sich quantitativ Me_3SiCl gebildet (^1H -NMR-spektroskopisch). Das entstandene Gas wurde in Toluol aufgefangen und als Methylchlorid identifiziert (^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Lösung). Der farblose, feste, pulverisierbare Rückstand ist unlöslich in CH_2Cl_2 , schwerlöslich in CHCl_3 und Dimethylformamid ($\delta^{31}\text{P}$ +25,2 ppm Multipl.) und ist an der Luft äußerst hygroskopisch: Schmp. $170\text{--}180^\circ\text{C}$ (Braunfärbung).

Analyse: C 9,52 H 2,58 N 5,08 Cl 5,4

Atomverh.: C : H : N : Cl = 1 : 3,1 : 0,5 : 0,2

N-Trimethylsilyl-N-methyl-phenylchloroxophospha(V)azan 19c
1,3-Diphenyl-1,3-dioxo-2,4-dimethylcyclodiphospha(V)azan 20c^{x)}

5 g (28 mMol) Heptamethyldisilazan wurden mit 5,5 g (28 mMol) PhP(O)Cl_2 versetzt, wobei mäßige Erwärmung des Reaktionsgemisches eintritt. Es wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt. In der anfangs klaren Lösung bildete sich ein Niederschlag der abgefrittet und mit Pentan gewaschen wurde. Der aus Methylenchlorid umkristallisierte Feststoff (0,8 g, 18 %) wurde als Cyclodiphosphazan 20c erkannt. Vom Filtrat wurde Me_3SiCl im Wasserstrahlvakuum abgezogen (Me_3SiCl -Bildung ca. 120 % bez. auf die Spaltung einer SiN-Bindung). Zurück blieben 5,7 g (80 %) 19c, das mit wenig PhP(O)Cl_2 verunreinigt war. Die Destillation von 19c im Hochvakuum (s.S. erbrachte bei $60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr nur 0,2 g (2,6 %) reines 19c, da aus 19c unter Me_3SiCl -Bildung 20c entsteht. Beim Erhitzen von 19c ließ sich auch Methylchloridabspaltung nachweisen (s.vorangegangenen Versuch).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClNOPSi}$ (261,76)

Ber. C 45,88 H 6,55 N 5,35

Gef. C 45,88 H 6,23 N 5,64

Mol.-Gew.: 261 (massenspektroskopisch; m/e 261 bez. auf ^{35}Cl und ^{28}Si).

20c läßt sich bei $140^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimieren: Schmp. 210-214 °C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (306,24)

Ber. C 54,90 H 5,27 N 9,15

Gef. C 52,44 H 5,19 N 9,17

Mol.-Gew.: 306 (massenspektroskopisch)

^{x)} Nomenklatur Lit.¹²⁾

N-Trimethylsilyl-N-methyl-methylchloroxophospha(V)azan 19d

Zu 4,3 g (29 mMol) MeP(O)Cl_2 wurden 5,0 g (29 mMol) Heptamethyldisilazan getropft (vermengt man die Reaktanden auf einmal, so läßt sich eine gelinde Erwärmung des Reaktionsgemisches feststellen). Innerhalb kurzer Zeit löst sich beim Rühren das MeP(O)Cl_2 in Heptamethyldisilazan auf (klare farblose Lösung). Es wird noch 12 Std. gerührt und vom entstandenen (sehr wenig), schwach gelb gefärbten Niederschlag abgefrittet. Vom Filtrat wurde das Me_3SiCl im Wasserstrahlvakuum abgezogen (2,8 g, 90 %). Zurück blieb eine farblose, zähflüssige Substanz, die nach einigen Stunden schmierig-kristalline Konsistenz annahm und als 19d identifiziert wurde (4,8 g, 85 %). Bei der Destillation im Hochvakuum ließen sich bei $66^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ nur 0,45 g (8 %) farbloses, schmierig-kristallines 19d gewinnen (Schmp. $38 - 40,5^\circ\text{C}$).

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{ClNOPSi}$ (199,69)

Ber. C 30,07 H 7,56 N 7,01 Cl 17,75

Gef. C 29,15 H 7,86 N 6,37 Cl 17,4

Mol.-Gew.: 199 (massenspektroskopisch; m/e 199 bez. auf ^{35}Cl und ^{28}Si).

Der bei der Destillation von 19d durch Abspaltung von Me_3SiCl und Methylchlorid anfallende Rückstand ist farblos, fest und pulverisierbar: Schmp. 142°C (bei 110°C Aufschäumen). Er ist gut löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 und wird von verdünnter HNO_3 nur langsam angegriffen. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich zwei umstrukturierte "Gebirge" bei $-1,9\text{ ppm}$ ($h^1/2$ 30 Hz) und

-2,9 ppm ($h^1/2$ 19 Hz). Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein uncharakteristisches Multiplett auf, das sich von -19,8 bis -34,4 ppm erstreckt.

Analyse: C 24,57 H 6,11 N 13,74 P 11,30 Cl 1,5

Atomverh.: C : H : N : P : Cl = 2 : 6 : 1 : 0,4 : 0,04

N-Trimethylsilyl-N-methyl-chlormethylthiophospha(V)azan 19e
1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-dithio-cyclodiphospha(V)azan 20b

10,0 g (57 mMol) Heptamethyldisilazan wurden mit 8,4 g (57 mMol) MeP(S)Cl_2 versetzt und unter Rühren 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches kristallisierten 0,7 g Cyclodiphosphazan 20b aus, die abgefrittet wurden. Vom Filtrat wurde im Wasserstrahlvakuum das Me_3SiCl abgezogen (5,5 g, 90 %) und der farblose flüssige Rückstand, der aus nahezu reinem 19e besteht (8,6 g, 70 %) destilliert. Bei 96-98°C/10 Torr gingen nur 0,8 g (6,5 %) farbloser 19e über. ^{x)}

Aus dem bei der Destillation durch Me_3SiCl -Abspaltung anfallenden Rückstand ließ sich weiteres 20b aus Methylenchlorid kristallisieren. Schmp. 165-167°C (Lit.⁸⁰⁾ 197-198°C).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (214,23)

Ber. C 22,42 H 5,64 N 13,05

Gef. C 22,79 H 5,47 N 12,33

Mol.-Gew.: 214 (massenspektroskopisch)

^{x)} Eine Hochvakuumdestillation sollte möglicherweise das gesamte 19e zugänglich machen.

$C_5H_{15}ClNPSSi$ (215,76)

Ber. C 27,83 H 6,99 N 6,49 Cl 16,43

Gef. C 27,10 H 6,65 N 6,76 Cl 16,9^x)

Mol.-Gew.: 215 (massenspektroskopisch; m/e bez. auf ^{35}Cl und ^{28}Si)

1,3-Dichlor-diphosphazane

1,3-Dichlor-1,2,3-trimethyl-diphospha(III)azan 21a

Zu 9,1 g (52 mMol) Heptamethyldisilazan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 30,3 g (259 mMol) $MePCl_2$ getropft. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wurde noch 12 Stdn. nachgeführt. Vom getrübten, schwach gelbgefärbten Reaktionsgemisch wurden im Wasserstrahlvakuum das entstandene Me_3SiCl und das überschüssige $MePCl_2$ verjagt. Die Destillation des Rückstandes erbrachte bei $55^\circ C/0,03$ Torr 5,1 g (51 %) zähflüssiges, farbloses 21a. Dieses kristallisierte bei $-30^\circ C$ durch und blieb dann bei Raumtemperatur fest: Schmp. $35-40^\circ C$.

$C_3H_9Cl_2NP_2$ (191,97)

Ber. C 18,77 H 4,72 N 7,29 Cl 36,93

Gef. C 17,60 H 4,81 N 6,75 Cl 35,2

Mol.-Gew.: 191 (massenspektroskopisch; m/e 191 bez. auf ^{35}Cl)

1,3-Dichlor-1,3-diphenyl-2-methyl-diphospha(III)azan 21b

a) Zu 10,0 g (57 mMol) Heptamethyldisilazan wurden unter Rühren 51 g (285 mMol) $PhPCl_2$ getropft. Das schwach gelb gefärbte Reaktionsgemisch wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. (ca. 30 % SiN -Spaltung, 1H -NMR-spektroskopisch) und dann 4 Stdn.

^x) Vor der Bestimmung des Chlorgehalts wurde die Probe mit halbkonz. HNO_3 behandelt.

unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verjagen des Me_3SiCl im Vakuum wurde fraktioniert destilliert. Bei $124\text{--}126^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ gingen $6,9\text{ g}$ (38 %) 21b als farbloses, zähflüssiges Öl über. 21b erstarrte bei -30°C , wurde aber bei Raumtemperatur zum Teil wieder flüssig.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NP}_2$ (316,11)

Ber. C 49,39 H 4,14 N 4,43 Cl 22,43

Gef. C 47,88 H 4,12 N 4,16 Cl 21,80

Mol.-Gew.: 315 (massenspektroskopisch; m/e 315 bez. auf ^{35}Cl).

b) $5,5\text{ g}$ (81 mMol) $\text{MeNH}_3^+\text{Cl}^-$ wurden in 20 ml sym. Tetrachloräthan aufgeschlemmt, mit $44,0\text{ g}$ (244 mMol) PhPCl_2 versetzt und 4 Tage unter Rückfluß erhitzt. Vom verbliebenen $\text{MeNH}_3^+\text{Cl}^-$ wurde abgefrittet und vom Filtrat im Wasserstrahlvakuum das Lösungsmittel abgezogen. Der zähflüssige, leicht gelb gefärbte Rückstand bestand aus $7,5\text{ g}$ (29 %) 21b.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NP}_2$ (316,11)

Ber. C 49,39 H 4,14 N 4,43 Cl 22,43

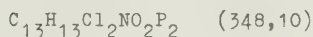
Gef. C 49,97 H 4,36 N 4,67 Cl 22,0

1,3-Dichlor-1,3-dioxo-1,3-diphenyl-2-methyl-diphospha(V)azan 21c

$5,0\text{ g}$ (29 mMol) Heptamethyldisilazan wurden mit $11,1\text{ g}$ (57,2 mMol) PhP(O)Cl_2 versetzt und das Reaktionsgemisch 9 Tage bei Raumtemperatur gerührt.^{x)} Danach wurde das Me_3SiCl im Wasserstrahlvakuum ab-

x) Als Zwischenstufe konnte 19c ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

gezogen und der zähflüssige, trübe Rückstand mehrere Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur von weiteren flüchtigen Beimengungen befreit. Nun lag nahezu quantitativ gebildetes reines 21c (9,1 g, 92 %) als zähflüssiges Öl in Form eines Isomengemisches vor. Nach ca. 2 Tagen kristallisierte das Öl bei Raumtemperatur durch. Schmp. 85-90°C (verunreinigt mit PhP(O)Cl_2).



Ber. C 44,85 H 3,76 N 4,02 Cl 20,37

Gef. C 42,38 H 3,62 N 3,60 Cl 21,1

Mol.-Gew.: 347 (massenspektroskopisch; m/e 347 bez. auf ^{35}Cl).

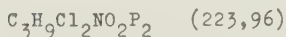
21c kann bei 10^{-3} Torr nicht destilliert werden, da es sich bei ca. 80°C unter PhP(O)Cl_2 - und Methylchlorid-Abspaltung zersetzt. Bei längerem Erhitzen bis 150°C/ 10^{-3} Torr ist die zurückbleibende Substanz glasartig gelbbraun. Dieser Rückstand läßt sich mechanisch nur schwer zerkleinern. Er ist gegen halbkonzentrierte HNO_3 ziemlich resistent. Im ^1H -NMR-Spektrum fanden sich nur noch Resonanzsignale der Phenylprotonen, im ^{31}P -NMR-Spektrum ein bei -20 ppm unstrukturirtes "Gebirge".

Analyse: C 48,42 H 3,84 N 6,24 Cl --

Atomverhältnis: C : H : N = 6 : 5,7 : 0,7

1,3-Dichlor-1,3-dioxo-1,2,3-trimethyl-diphospha(V)azan 21d

Zu 26,5 g (199 mMol) MeP(O)Cl_2 wurden 7,0 g (40 mMol) Heptamethylidisilazan getropft und danach das Reaktionsgemisch 50 Std. unter Rückfluß erhitzt. Entstandenes Me_3SiCl wurde im Wasserstrahlvakuum verjagt und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei $108-116^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ gingen 6,2 g (70 %) 21d als farblose, stark viskose Flüssigkeit über. 21d ließ sich durch Anreiben mit einem Glasstab kristallisieren: Schmp. $52-57^\circ\text{C}$ (Isomerenmisch).



Ber. C 16,09 H 4,05 N 6,25 Cl 31,6

Gef. C 16,46 H 4,40 N 6,30 Cl 31,90

Mol.-Gew.: 223 (massenspektroskopisch; m/e 223 bez. auf ^{35}Cl).

1,3-Dichlor-1,3-dithio-1,2,3-trimethyl-diphospha(V)azan 21e

5,0 g (29 mMol) Heptamethylidisilazan wurden mit 12,8 g (75,8 mMol) MeP(S)Cl_2 versetzt und das Reaktionsgemisch 2 Tage unter Rückfluß erhitzt.^{x)} Nach dem Abkühlen wurde Me_3SiCl im Wasserstrahlvakuum entfernt (4,9 g, 80 %) und der Rückstand anschließend fraktioniert destilliert. Bei $38-40^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$ ging noch unverbrauchtes MeP(S)Cl_2 , bei $53^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ eine farblose Flüssigkeit über, die ein Gemisch aus 19e und nicht identifiziertem Material darstellt. Bei ca. $90-100^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ destillierte eine farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage erstarrte^{xx)}.

x) Die Bildung von 19e als Zwischenstufe wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen.

xx) Der gelbbraune Destillationsrückstand wurde verworfen.

Die Redestillation erbrachte 1,1 g (15 %) 21e, das mit dem Cyclodiphosphazan 20b verunreinigt war. Eine weitere Reinigung durch Sublimation und Umkristallisieren gelang nicht:

$C_3H_9Cl_2NP_2S_2$ (256,09)

Ber. C 14,07 H 3,54 N 5,47

Gef. C 15,70 H 4,10 N 7,09

Mol.-Gew.: 255 (massenspektroskopisch; m/e 255 bez. auf ^{35}Cl und ^{32}S).

1,3-Diphenyl-1,3-dithio-2,4-dimethylcyclodiphospha(V)azan 20a

4,6 g (26 mMol) Heptamethyldisilazan wurden mit 27,8 g (132 mMol) $PhP(S)Cl_2$ versetzt und 80 Std. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde entstandenes Me_3SiCl und unverbrauchtes Heptamethyldisilazan im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen $PhP(S)Cl_2$ konnten bei $150^\circ C/10^{-3} Torr$ 2,4 g (54 %) 20a-erhalten werden. 20a kristallisierte in der Vorlage nach einiger Zeit durch und wurde aus tert.-Butanol umkristallisiert: Schmp. $209-213^\circ C$ (Lit.⁸¹) $216-217^\circ C$).

$C_{14}H_{16}N_2P_2S_2$ (338,37)

Ber. C 49,69 H 4,77 N 8,28 S 18,95

Gef. C 48,61 H 4,86 N 7,76 S 17,93^x)

Mol.-Gew.: 338 (massenspektroskopisch)

In dem bei der Destillation anfallenden Rohprodukt ließ sich massenspektroskopisch 1,3-Diphenyl-1,3-dichlor-1,3-dithio-2-methyl-diphospha(V)azan 21f nachweisen durch Molekülpeaks

^x) Der Schwefelgehalt wurde gravimetrisch als $BaSO_4$ ermittelt, nachdem der Schwefel mit HNO_3 oxidiert worden war.

m/e bei 379, 381 und 383 in dem für 2 Cl - und 2 S-Atome charakteristischen Isotopenmuster.

Erhitzt man Heptamethyldisilazan und PhP(S)Cl_2 in Benzol unter Rückfluß, so erhält man ebenfalls 20a.

Diphosphaborazine

Hexahydro-1,2,3-trimethyl-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-1,3-diphosphaboraphenalen TABD(PMe)₂NMe 22a ^{x)}

Zu 2,7 g (19 mmol) Triazaboradekalin in 50 ml Benzol wurden unter Rühren bei 0°C 24,6 ml (38,6 mmol) LiBu-Lösung getropft. Das Li₂TABD wurde mit 3,7 g (19 mmol) (MePCl)₂NMe in 250 ml Benzol durch langsames Zutropfen umgesetzt. Unlösliches wurde abgefrittet (4,2 g; ber. LiCl 1,6 g) und vom Filtrat das Lösungsmittel verjagt. Der ölige, gelbe Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Die Fraktion bei 71-110°C/10⁻³Torr ergab bei der Redestillation (Sdp. 80-85°C/10⁻³Torr) ca. 1 g (20 %) farbloses, flüssiges 22a.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BN}_4\text{P}_2$ (258,05)

Ber. C 41,89 H 8,20 N 21,71 B 4,19

Gef. C 42,21 H 8,32 N 20,28 B 4,62

Mol.-Gew.: 258 (massenspektroskopisch; bez. auf ¹¹B).

x) Nomenklatur Lit. 124)

Hexahydro-1,3-diphenyl-2-methyl-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-
1,3-diphospha-9b-boraphenalen TABD(PPh)₂NMe 22b

2,2 g (16 mMol) Triazaboradekalin in 100 ml Diäthyläther wurden mit 20,4 ml (31,6 mMol) LiBu-Lösung bei 0°C unter Rühren metalliert. Das Li₂TABD fügte man dann langsam zu einer Lösung von 5,0 g (16 mMol) (PhPCl)₂NMe in 100 ml Benzol bei 0°C. Nach Auftauen auf Raumtemperatur rührte man 2 Tage. Danach wurde der Niederschlag abgefrittet (1,8 g; ber. LiCl 1,3 g) und vom gelbgefärbten Filtrat das Lösungsmittel verjagt. Der gelbliche, feste Rückstand war bereits relativ reines 22b. Das Rohprodukt löste sich sehr gut in aromat.KW, Methylenchlorid und Chloroform, sehr schlecht jedoch in Petroläther, Cyclohexan und Diäthyläther. 22b ließ sich aus Benzol mit Pentan nicht fällen. Im Laufe von ca. 3 Wochen kristallisiert 22b bei -30°C aus einer konzentrierten Lösung in Toluol in farblosen Stäbchen, die mit einer Kühlmantelfritte vom Lösungsmittel abgetrennt wurden (2,9 g, 49 %) ^{x)}. Schmp. 114,5-117°C. 22b ist nicht sublimierbar.

C₁₉H₂₅BN₄P₂ (382,19)

Ber. C 59,71 H 6,59 N 14,66

Gef. C 59,79 H 6,69 N 13,32

Mol.-Gew.: 382 (massenspektroskopisch; m/e 382 bez. auf ¹¹B).

^{x)} Die Kristalle lösen sich beim Abfritten ohne Kühlung sehr rasch wieder auf.

Hexahydro-1,3-dichlor-2-methyl-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-
1,3-diphospha-9b-boraphenalen TABD(PCl)₂NMe 22c

Zu 1,6 g (11 mMol) in 20 ml Benzol gelösten Triazaboradeca-
 lin werden unter Rühren 14,7 ml (23 mMol) LiBu-Lösung bei
 0°C getropft. Diese Li₂TABD-Suspension wurde zu 2,7 g (11 mMol)
 (Cl₂P)₂NMe in 25 ml Benzol bei 0°C getropft. Nach dem Auf-
 tauen auf Raumtemperatur wurde 30 Stdn. nachgerührt, an-
 schließend der Niederschlag abgefrittet (2,3 g; ber. LiCl
 1,0 g). Das Lösungsmittel wurde zum größten Teil verjagt
 und aus der stark konzentrierten Lösung mit wenig Pentan
 feinkristallines, leicht gelbes 22c gefällt. Aus dem 22c
 "LiCl-Niederschlag" ließ sich mit Benzol weiteres 22c
 herauslösen (Gesamtausbeute 1,5 g, 42 %). Farbloses 22c
 kristallisiert nach mehrwöchigem Stehen aus Benzol.
 Schmp. 117-121°C

C₇H₁₅BCl₂N₄P₂ (298,89)

Ber. C 28,13 H 5,06 N 18,75 B 3,62 Cl 23,72

Gef. C 27,50 H 5,47 N 18,64 B 3,35 Cl 25,9

Mol.-Gew.: 298 (massenspektroskopisch; m/e 298 bez. auf
¹¹B und ³⁵Cl).

Hexahydro-1,3-dichlor-2-phenyl-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-
1,3-diphospha-9b-boraphenalen TABD(PCl)₂NPh 22d

3,3 g (23 mMol) mit LiBu bei 0°C metalliertem Triazaboradeca-
 lin in 70 ml Toluol wurden zu einer Lösung von 6,9 g (23 mMol)
 (Cl₂P)₂NPh in 300 ml Toluol/Äther-Gemisch (1:1) bei der
 Siedetemperatur des Äthers getropft. Nach der Beendigung

der Zugabe wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt und von der heißen Lösung das Unlösliche abgefrittet (3,85 g; ber. LiCl 1,9 g). Das eingeengte gelbe Filtrat versetzte man mit wenig Pentan. Hierbei schied sich ein gelbes, öliges Produkt ab, das durch dekantieren abgetrennt und verworfen wurde. Bei noch zweimaliger Pentanzugabe wurden jeweils weiter ölige, nahezu farblose Produkte erhalten, die vereinigt und in Methylenchlorid gelöst wurden. Nach erneuter Zugabe von Pentan bildete sich wenig Niederschlag, der abgetrennt und verworfen wurde. Die Lösungsmittel wurden nun verjagt und das zurückbleibende farblose 22d (1,8 g; 21 %) im Hochvakuum getrocknet (Erwärmen bis 80°C): Schmp. $113-115^{\circ}\text{C}$. Ein Umkristallisieren aus Toluol oder Benzol gelang wegen der zu guten Löslichkeit nicht.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BCl}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (360,96)

Ber. C 39,93 H 4,75 N 15,52 B 2,99 Cl 19,64

Gef. C 38,65 H 5,06 N 13,23 B 2,66 Cl 17,43

Mol.-Gew.: 360 (massenspektroskopisch; m/e 360 bez. auf ^{11}B und ^{35}Cl).

Wird die Reaktion des Li_2TABD mit $(\text{Cl}_2\text{P})_2\text{NPh}$ bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt, so entsteht ein "LiCl-Niederschlag" der nahezu die gesamte Menge der Reaktanden enthält. Aus dem Niederschlag konnte kein 22d isoliert werden.

Hexahydro-1,3-dichlor-1,3-dioxo-2-methyl-4H,7H-2,3a,6a,9a-tetraza-1,3-diphospha(V)-9b-boraphenalen TABD(ClP(O))₂NMe 22e

Zu 4,2 g (30 mMol) Triazaboradekalin in 50 ml Toluol wurden bei 0°C 38,5 ml (60,4 mMol) LiBu-Lösung getropft. Die Li₂TABD-Suspension wurde in einen Tropftrichter mit Kühlmantel überführt und unter Rühren zu einer Lösung aus 8,0 g (30 mMol) (Cl₂P(O))₂NMe und 300 ml Toluol getropft. Nach dem Abfritten des Niederschlags (10,1 g; ber. LiCl 2,5 g) wurde das Filtrat eingeeengt. Aus der Lösung kristallisierte mit Fremdprodukten verunreinigtes 22e. Weiteres Einengen lieferte erst bei Zugabe von Pentan farbloses kristallines 22e, das abgefrittet und mehrmals mit wenig Pentan gewaschen wurde. Schmp. 130-135 °C.

C₇H₁₅BCl₂N₄O₂P₂ (330,89)

Ber. C 25,41 H 4,57 N 16,93 B 3,27 Cl 21,43

Gef. C 25,81 H 5,05 N 16,88 B 3,22 Cl 22,80

Mol.-Gew.: 330 (massenspektroskopisch; m/e 330 bez. auf ¹¹B und ³⁵Cl).

Aus dem "LiCl-Niederschlag" ließ sich mit Toluol im Soxhlet-Extraktor weiteres 22e gewinnen, das durch Zugabe von Pentan zur toluolischen Lösung gefällt wurde. Schmp. 200-210 °C (vergl. oben und Diskussion). Gesamtausbeute 3,9 g (39 %).

Gef. C 25,24 H 4,81 N 16,59 B 3,11 Cl 22,0

Der Rückstand nach dem Extrahieren wog noch 4,5 g.

Monophosphaborazin

Reaktion von Bis(trimethylsilyl-methylamino-phenylboryl)methyl-
amin mit MeP(O)Cl_2 zu 24

20 g (49 mMol) $(\text{Me}_3\text{SiNMeBPh})_2\text{NMe}$ wurden in 40 ml Toluol gelöst und zu 6,5 g (49 mMol) MeP(O)Cl_2 in 150 ml Äther getropft. Es wurde 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte B,B',B''-Triphenyl-N,N',N''-trimethylborazin aus der Lösung, das abgefrittet wurde. Vom Filtrat wurde das Me_3SiCl und das Lösungsmittel abgezogen. Der feste, braune Rückstand wurde in Methylenchlorid gelöst. Beim Einengen der Lösung kristallisierte weiteres Borazin (Gesamtmenge 7,7 g, 21,8 mMol)^{x)}. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der glasartige braune Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 150 - 160 °C/10⁻³ Torr gingen 4,5 g (31 %) farbloses, zähflüssiges 24 über, die in der Vorlage erstarrten (glasartiges Aussehen): Schmp. 66-70 °C (wird bei ca. 80 °C wieder fest und schmilzt erneut bei 100 - 105 °C).

24 wurde in der Vorlage zum Schmelzen gebracht und in eine Ampulle abgefüllt, in der es kristallisierte: Schmp. 100-103 °C !

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_3\text{OP}$ (324,97)

Ber. C 59,14 H 6,82 N 12,93 B 6,65

Gef. C 55,38^{xx)} H 6,77 N 12,98 B 6,38

Mol.-Gew.: 325 (massenspektroskopisch; m/e 325 bez. auf ¹¹B).

^{x)} B-Triphenyl-N-trimethyl-borazin wurde ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert: $\delta^1\text{H}$ in CH_2Cl_2 -2,5 ppm NMe(9,0), 7,3 ppm BPh(15,6)

(durch Vergleich mit einer authentischen Probe).

^{xx)} Die Anwendung von Zuschlägen bei der Verbrennung lieferte keinen besseren C-Wert.

Zusammenfassung

Silaborazine

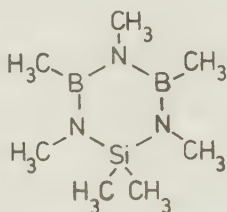
N,N'-Bis(lithioamino)borane liefern mit 1,3-Dichlordisilazanen Disilaborazine. 1,8,10,9-Triazaboradekalin (H_2 TABD) führt in guter Ausbeute zu thermisch relativ stabilen Disilaborazinen. Bei der Reaktion mit Tetrachlortrimethyldisilazan entstehen zwei geometrische Isomere. Die NH-Gruppe in $TABD(SiMe_2)_2NH$ läßt sich mit LiBu-Lösung metallieren.

Die Reaktion von $RB(NHR)_2$ mit 1,3-Dichlordisilazanen erbringt hingegen in mäßiger Ausbeute Disilaborazine und selbst dann nur beim Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen. Insbesondere entstehen noch Borazinderivate.

Der Darstellung von Silaborazinen aus (Chlorsilylamino)borchloriden und Bis(amino)boranen kommt noch keine Bedeutung zu, denn z.B. $Cl_2MeSi-NMe-BN\dot{A}t_2Cl$ zersetzt sich unter Wanderung der Aminogruppe zu $Cl_2MeSiN\dot{A}t_2$ und zum Borazin $(ClBNMe)_3$. $Cl_2MeSi-NMe-BPhCl$ ist zwar stabil, aber nicht rein darstellbar.

Mono- und Disilaborazine sind Produkte der SiN-Spaltung von Cyclosilazanen mit $PhBCl_2$. So setzt sich Octamethylcyclotetrasilazan mit $PhBCl_2$ unter Ringverengung zum Disilaborazin um; bevorzugt sind jedoch Kondensations- und SiN-Spaltungsreaktionen durch entstandenen Chlorwasserstoff. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen liefert Hexamethylcyclotrisilazan mit $PhBCl_2$ das entsprechende Mono- bzw. Disilaborazin und B,B',B''-Triphenylborazin, letzteres als Endprodukt der Ringspaltung über die Silaborazine.

Im "Eintopfverfahren" ließen sich Monosilaborazine in guter Ausbeute durch Umaminierung und Kondensation aus Bis(methylamino)dimethylsilan und Bis(dimethyl)alkylboranen darstellen. Über diese Reaktion ist das permethylierte Monosilaborazin



zugänglich.

Die aus $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NLiMe})_2$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ darstellbare, sehr stabile und nicht zur Umlagerung neigende NBNSiNBN -Kette kondensiert mit Benzylamin unter Ringschluß zum Monosilaborazin. Diese Reaktion versagt mit Anilin und tert.-Butylamin.

Die Silaborazine wurden mit Hilfe der ^1H -, ^{11}B -, ^{14}N -NMR-, IR- und Massenspektroskopie charakterisiert. Die beobachteten chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzsignale schließen einen "Ringstromeffekt" aus. Das Silizium stört die Delokalisierung der π -Elektronen des Ringsystems. Die Kernresonanzdaten weisen ferner darauf hin, daß die Silaborazine nicht planar sind.

Die für die Synthese der Disilaborazine erforderlichen 1,3-Dichlordisilazane waren nicht ohne weiteres nach Literaturangaben darzustellen. Ihre Synthese durch Umsilylierung von Bis(trimethylsilyl)-amin und -methylamin wurde systematisch untersucht und dabei bisher unbekannte Chlormethyldisilazane erfaßt. Chlormethyldisilazane

reagieren mit Siliziumchloriden nicht nur unter Austausch der Trimethylsilylgruppe, sondern unter bevorzugtem Austausch chlorhaltiger Silylgruppen. Folgende Reaktivitätsordnung der Chlorsilane wurde beobachtet: $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 < \text{MeSiCl}_3 > \text{SiCl}_4$.

Die Chlormethyldisilazane wurden ^1H -, ^{14}N -NMR-, IR- und massenspektroskopisch untersucht. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung der Protonenresonanzsignale und der Zahl der Chloratome, die sich durch den induktiven Effekt der Cl-Atome interpretieren läßt.

Phosphaborazine

Erstmals von Sherif und Schmulbach dargestellte B,N,P-Sechsringheterocyclen (Cycloboraphosphazene) sind entgegen den Angaben der Autoren aufgrund von ^{11}B -NMR-Werten mit vierfach koordiniertem Bor zu formulieren. Lediglich für $(\text{Ph}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{BPh})^+\text{Cl}^-$ legt das ^{11}B -Resonanzsignal dreifach koordiniertes Bor nahe; nur dieses System läßt dann ein konjugiertes Ringsystem zu.

Derivate der bisher unbekannten Substanzklasse der Diphosphaborazine wurden aus N,N'-dilithiiertem Triazaboradekalin und 1,3-Dichlordiphosphazanen synthetisiert.

Die für die Synthese der Diphosphaborazine benötigten 1,3-Dichlordiphosphazane mit Alkyl- und Arylsubstituenten am Phos-

phor waren bisher unbekannt. Diese äußerst luftempfindlichen Diphosphazane entstehen bei der Reaktion von Heptamethyldisilazan mit Phosphordihalogeniden. Die als Zwischenstufe, durch Spaltung einer SiN-Bindung entstehenden, N-Trimethylsilylmonophosphazane wurden isoliert. N-Silylmonophosphazane und Diphosphazane sind thermisch instabil. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen kondensieren sie zu Cyclodiphosphazanen, die bereits auf anderem Wege dargestellt wurden. Für $(\text{PhP}(\text{O})\text{NMe})_2$ wurden zwei geometrische Isomere gefunden.

Die N-Trimethylsilylmonophosphazane und die Diphosphazane wurden durch ^1H -, ^{31}P -NMR-, IR- und massenspektroskopische Untersuchungen charakterisiert. Aus den Protonen- und Phosphorresonanzspektren folgt, daß die Diphosphazane Diastereomere bilden oder daß möglicherweise die Rotation um die PN-Bindung eingeschränkt ist. Die NCH_3 -Protonen geben im Protonenspektrum mit Ausnahme von $(\text{ClMeP})_2\text{NMe}$ jeweils zwei Triplets. Die Protonenspektren von $(\text{ClPhP})_2\text{NMe}$ und $[\text{ClMeP}(\text{O})]_2\text{NMe}$ sind temperaturabhängig. Die Koaleszenztemperatur wurde bestimmt. In Gegenwart von $\text{At}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ gibt die NCH_3 -Gruppe bereits bei Raumtemperatur für diese beiden Diphosphazane nur mehr Anlaß zu einem Triplett. Dies wird mit raschem Cl-Austausch unter Konfigurationsumkehr erklärt. Diese Diphosphazane werden also als Diastereomere gebildet. Im Falle von $[\text{ClPhP}(\text{O})]_2\text{NMe}$ wurde ein Isomeres isoliert, das allerdings in Lösung mit einem zweiten Isomeren im Gleichgewicht steht. Das Protonenspektrum ist weder temperaturabhängig noch spricht es auf $\text{At}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ -Zusatz an.

Beispiele für $X_3AA'X'_3$ -Spektren liefern $[ClMeP(O)]_2NMe$ und $(ClMeP)_2NMe$. Im Falle von $(ClMeP)_2NMe$ geben die PCH_3 -Protonen Anlaß zu einem "scheinbar einfachen" Spektrum ("Pseudotriplett").

Auf einem bereits von Nöth und Sprague in Erwägung gezogenen Syntheseweg ließ sich das Monophosphaborazin $MeN(BPhNMe)_2P(O)Me$ darstellen. Hauptprodukt der Umsetzung von $Me(O)PCl_2$ mit $MeN(BPhNMeSiMe_3)_2$ ist jedoch B,B',B''-Triphenyl-N,N',N''-trimethylborazin. Die Verbindung bietet ein Strukturproblem, das eingehend diskutiert und zugunsten obiger Formel entschieden wird.

Die Phosphaborazine wurden 1H -, ^{11}B -, ^{31}P -NMR-, IR- und massenspektroskopisch untersucht. Die Verbindungen $TABD(PMe)_2NMe$ und $MeN(BPhNMe)_2P(O)Me$ liegen als geometrische Isomere vor.

Literaturverzeichnis

- 1) E. Wiberg, *Naturwissenschaften* 35, 182, 212 (1948)
- 2) K. Niedenzu und J.W. Dawson, *Boron-Nitrogen-Compounds*, Springer-Verlag Berlin, New York 1965
- 3) P. Garrat und P. Vollhardt, *Aromatizität*, G. Thieme-Verlag 1973
- 4) H. Steinberg und R.J. Brotherton, *Organoboron Chemistry*, Interscience, New York 1966
- 5) I. Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley Interscience, New York 1970
- 6) J.F. Labarre, M. Groffeuil, J.P. Faucher, M. Pasteloup und J.P. Laurent, *Theor. Chim. Acta* 11, 423 (1968)
- 7) Ch.B. Chowdhury und R. Basu, *J. Indian Chem. Soc.* 45, 469 (1968)
- 8) H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. organomet. Chem.* 12, 23 (1968)
- 9) H. Bock, W. Fuss, J. Kroner und D. Proch, *Tetrahedron*. 28, 1585 (1972)
- 10) H. Bürger, *Fortschr. chem. Forsch.* 2, 1 (1967)
- 11) C.J. Attridge, *J. organomet. Rew. A*, 5, 323 (1970)
- 12) H.R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen-Compounds*, Academic Press, New York, London 1972)
- 13) W. Fink, *Angew. Chem.* 78, 803 (1966)
- 14) I. Geisler und H. Nöth, *Chem. Ber.* 103, 2234 (1970)
- 15) U. Wannagat, E. Bogusch und R. Braun, *J. organomet. Chem.* 19, 367 (1969)
- 16) U. Wannagat, *Chemiker Zeitung* 97, 105 (1973)
- 17) F.G. Sherif und C. Schmulbach, *Inorg. Chem.* 5, 322 (1966)
- 18) H. Nöth und M.J. Sprague, *J. organomet. Chem.* 23, 323 (1970)
- 19) K. Niedenzu, P. Fritz und J. Dawson, *Inorg. Chem.* 3, 1077 (1964)
- 20) U. Wannagat und E. Bogusch, *Mh. Chem.* 102, 1806 (1971)
- 21) U. Wannagat, J. Herzig, P. Schmidt u. M. Schulze, *Mh. Chem.* 102, 1817 (1971)

- 66) H. Dibeler, F.L. Mohler und R.M. Reese, J.Chem.Phys. 21, 180 (1953)
- 67) M.J.S. Dewar und P. Rona, J.Am.Chem.Soc. 87, 5510 (1965)
- 68) K. Lienhard und E.G. Rochow, Z. anorg.allg. Chem. 331, 316 (1964)
- 69) H. Jenne und K. Niedenzu, Inorg. Chem. 3, 68 (1964)
- 70) M. Becke-Goehring und H.J. Müller, Z.anorg.allg.Chem.362, 51 (1968)
- 71) A. Schmidpeter und R. Böhm, Angew.Chem. 77, 1038 (1965)
- 72) H. Binder, Z. Naturforsch. 26b, 616 (1971)
- 73) J.E. Douglas, J.Am.Chem.Soc. 86, 5431 (1964)
- 74) R.J. Thompson und J.C. Davis, Inorg.Chem. 4, 1464 (1965)
- 75) I. Irvine und R. Keat, J.Chem.Soc. (Dalton),17(1972)
- 76) R. Jefferson, J.F. Nixon, T.M. Painter, R. Keat und L. Stobbs, J.Chem.Soc. (Dalton) 1414 (1973)
- 77) M.J. Gallagher und I.D. Jenkins, Topics in Stereochemistry, Vol. 3, Wiley New York, London 1968
- 78) W.E. Mc Even, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 2, Interscience New York, 1965
- 79) R. Keat, J. Chem. Soc. (A), 2732 (1970)
- 80) N.N. Melnikov, A.V. Grapov, A.V. Razvodovskaya und T.M. Ivanova, J. General Chem. USSR 37, 222 (1967)
- 81) S. Tripett, J. Chem. Soc. 4731 (1962)
- 82) M. Becke-Goehring, L. Leichner und B. Scharf, Z.anorg.allg. Chem. 343, 154 (1966)
- 83) R. Keat, J. Chem. Soc. (Dalton) 2189 (1972)
- 84) V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield und J.R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, Interscience New York 1967
- 85) O.J. Scherer und J. Wokulat, Z. anorg.allg.Chem. 361, 296 (1968)
- 86) S. Goldschmidt und H.L. Krauss, Annalen, 595, 193 (1955)
- 87) J.F. Nixon, J. Chem. Soc. (A), 2689 (1968)

- 88) H. Nöth und L. Meinel, Z.anorg.allg.Chem. 349, 225 (1967)
- 89) E. Fluck und K. Issleib, Chem.Ber. 98, 2674 (1965)
- 90) O.J. Scherer und W. Gick, Chem.Ber. 103, 71 (1970)
- 91) R. Keat, priv. Mitt. 1973
- 92) W.B. Jennings, Chem. Comm. 867 (1971)
- 93) R. Schmutzler und G.S. Reddy, Z.Naturforsch. 20b, 832 (1965)
- 94) A. Hung und W. Gilje, Chem. Comm. 662 (1972)
- 95) J. Emsley und J.K. Williams, J.Chem.Soc. (Dalton) 1576 (1973)
- 96) R. Gutowsky und R. Holm, J.Chem.Phys. 25, 1228 (1956)
- 97) D. Imbery und H. Friebolin, Z. Naturforsch. 23b, 759 (1968)
- 98) B. Fontal und H. Goldwhite, Tetrahedron 22, 3275 (1966)
- 99) R.K. Harris, Can.J.Chem. 42, 2275 (1964)
- 100) E.G. Finer und R.K. Harris, Mol.Physics 12, 547 (1967)
- 101) A. Schmidpeter und R. Böhm, Z.anorg.allg.Chem. 362, 65 (1968)
- 102) S. Hashman und C.A. Brown, Inorg.Synth. 5, 56 (1957)
R.O. Sauer u. R.H. Hasek, J.Am.Chem.Soc. 68, 243 (1946)
- 103) H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970)
- 104) A. Bezzmann und M. Smalley, Chem.& Ind. (London) 839 (1960)
- 105) H.A. Skinner und N.B. Smith, J.Chem.Soc. 2324 (1954)
- 106) J.E. Burch, W. Gerrard, M. Howarth und E.F. Mooney, J.Chem. Soc. 4916 (1960)
- 107) J.E. Burch, W. Gerrard und E.F. Mooney, J.Chem.Soc. 2200 (1962)
- 108) H. Nöth und P. Fritz, Z.anorg.allg.Chem. 322, 297 (1963)
- 109) R.J. Brotherton, A.L. McCloskey, L.L. Petterson und H. Steinberg, J.Am.Chem.Soc. 82, 6242 (1960)
- 110) P. Geymeyer und E.G. Rochow, Angew.Chem. 77, 618 (1965)
- 111) A. Gragg und M.F. Lappert, J.Chem.Soc. 2108 (1964)
- 112) B.M. Mikhailov und T.A. Shchegoleva, Izvest Akad. Nauk. S.S.S.R., Khim.Nauk. 1080 (1957), C.A. 52: 6238c
- 113) K.D. Howlett und C.K. Prout, Phosphorus 2, 47 (1972)

- 114) M.A. Viswamitra und S.N. Vaidya, Z.Krist. 121, 472 (1965)
- 115) G. Huttner und B. Krieg, Angew. Chem. 83, 541 (1971)
- 116) H.J. Becher und H.T. Baechle, Z.Physik. Chem. 48, 359 (1966)
- 117) H. Kriegmann, Z.anorg.allgem.Chem. 298, 223 (1959)
- 118) G.S. Smith und E. Alexander, Acta Cryst 16, 1015 (1963)
- 119) E. Sauer, Zulassungsarbeit Universität München 1972
- 120) E. Merck, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Darmstadt 3. Auflage
- 121) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem.Ber. 99, 1049 (1965)
- 122) G. Singer, Zulassungsarbeit Universität München 1972
- 123) T. Taeger, Anorg. Chem. Fortgeschrittenen-Praktikum 1973
- 124) IUPAC, Nomenclature of Organic Chemistry Sections A and B, 3. ed. and Section C, 2. ed., London Butterworths 1969
- 125) M.R. Litzow und T. R. Spalding, Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds, S. 176, Elsevier Scientific Publishing Compy, London, New York 1973

Lebenslauf

Wolfgang Tinhof

geboren am 16. Oktober 1942 in Regensburg

Eltern: Georg Tinhof, Dipl. Kapellmeister

Hilde Tinhof, geb. Heinz

Stiefvater: Dr. Max Weber, Arzt

verheiratet seit 1971 mit Gloria-Marie geb. von Loebbecke

seit Oktober 1970 Verwalter einer wiss. Assistentenstelle

Ausbildung: 1948 - 1952 Volksschule in Regensburg

1952 - 1955 Bundesrealgymnasium Eisenstadt/Österreich

1955 - 1958 Staatl. Mittelschule Regensburg

1958 - 1962 Städt. Wirtschaftsoberrealschule Regensburg

1963 - 1969 Chemiestudium an der Universität München

Dispens So-Semester 1968 und Wi-Sem. 1968/69

Okt. 1966 Diplom-Vorprüfung

Okt. 1969 Diplom-Hauptprüfung

Jan. 1970 bis Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit

Juni 1973 im Institut für Anorganische Chemie der

Universität München unter Anleitung von

Prof. Dr. H. Nöth.

